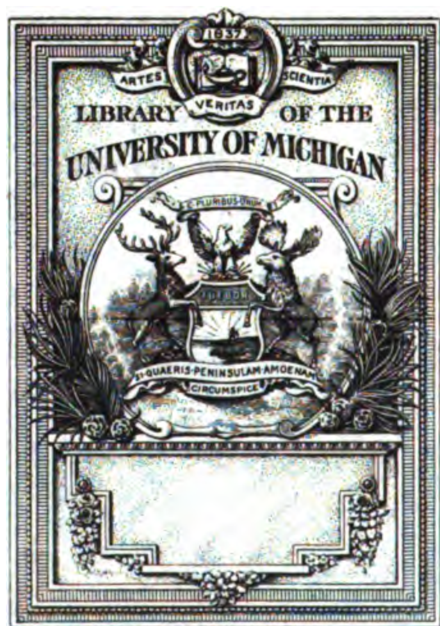
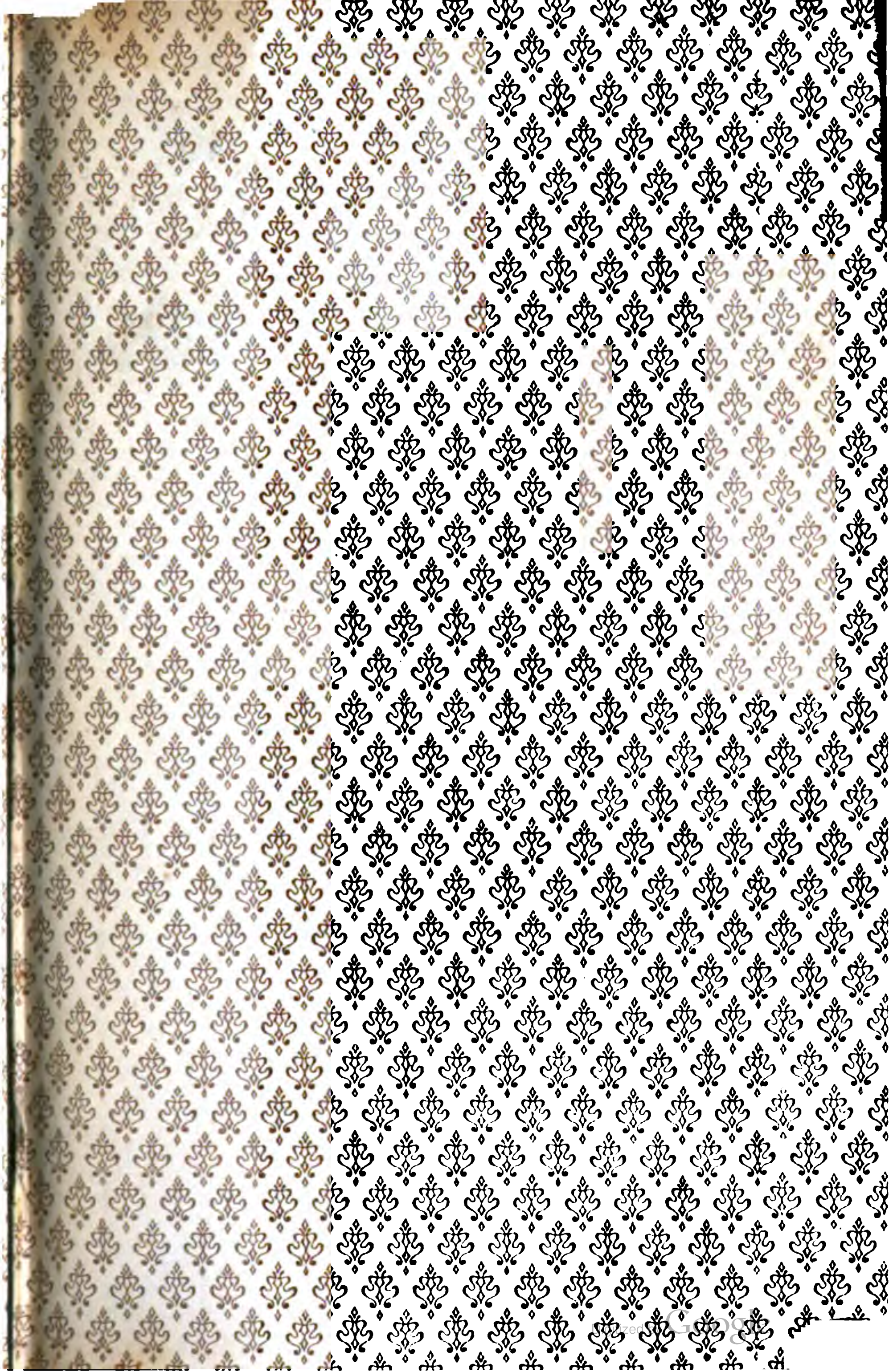

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1905.

LI. Jahrgang oder Neue Folge XXXVI. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer
Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

2. Abteilung: Organischer Teil.

Mit 57 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1906.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 5 bis 192.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

(Seite 193 bis 266.)

III. Gruppe.

Gärungsindustrie.

(Seite 267 bis 372.)

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

(Seite 373 bis 519.)

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Industrie.

(Seite 520 bis 590.)

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Acetylen (Halle)	*Acetyl.*
Alkohol (Berlin)	*Alk.*
Allgemeine Chemiker-Zeitung (Lübeck)	*Allg. Chemzg.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Landwirtschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de chimie et de physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Apothekerzeitung (Berlin)	*Apoth.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Baumaterialienkunde (Stuttgart)	*Baumat.*
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	*B. Brauer.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Rundschau (Kattowitz)	*Berg. Rundsch.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
Bitumen (Wiesbaden)	*Bitum.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Braunkohle (Die)	*Braunk.*
Bulletin de l'Association belge des chimistes	*Bull. Assoc.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - - d'encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
— - - - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
— - - - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	*Bull. min.*
— - - station agricole exp. de Gembloux	*Bull. Gembl.*
Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	*Bull. Fizice.*
Caoutchouc (le) et la Guttapercha	*Caoutchouc*
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abteil.	*Centr. Bakt.*
— für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
— für Zuckerindustrie	*Centr. Zucker.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
Chemikerzeitung (Cöthen)	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemisches Centralblatt	*Chem. Centr.*
Chemische Novitäten (Leipzig)	*Chem. Novit.*
Chemische Revue	*Chem. Rev.*
Chemische Zeitschrift (Leipzig)	*Chem. Zft.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*
Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*

Deutsche Bierbrauer (Der)	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Kohlenzeitung	*D. Kohlen.*
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	*D. Zucker.*
Dinglers polytechnisches Journal	*Dingl.*
Elektrochemical Industry	*Elektr. Ind*
Elektrochemische Zeitschrift	*Elektrochem.*
Elektrotechnisches Echo	*Elektr. Echo.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrotechn.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New-York)	*Eng. Min.*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischers Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gasmotorentechnik (Berlin)	*Gasmot.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der) (Wien)	*Gerber*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Gummizeitung	*Gummizg.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Hydrotekt (Der) (Berlin)	*Hydr.*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Iron and Steel Magazine (The)	*Ironsteel*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
Journal für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— für Landwirtschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de chimie physique (Genf)	*J. chimphys.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	*J. Metall.*
— of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*
— of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*
— of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Kohle und Erz (Kattowitz)	*Kohle*
Landwirtschaftliche Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
— Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
Liebigs Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallotechnische Revue (Berlin)	*Metall. Rev.*
Metallurgie (Halle)	*Metall.*
Milchzeitung	*Milchzg.*
Mitteilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	*M. Berlin.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Österr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*

Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan*
Österreichs Wollen- und Leinenindustrie	*Österr. Woll.*
Österreichische Chemikerzeitung (Wien)	*Österr. Chemzg.*
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Österr. Bergh.*
Österreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	*Österr. Zucker.*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Pharmaceutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Rundschau (New-York)	*Ph. Rundsch.*
— Zeitung (Berlin)	*Pharmzg.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proc. of the Royal Soc. of London	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue générale de chimie pure et appliquée	*Rev. chim.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Schwäbische Bierbrauer (Der)	*Schwäb. Bier.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	*Stevens*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Tageszeitung für Brauerei (Berlin)	*Tagztg.*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Tekniske Forening (Copenhagen)	*Tekn. For.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*
Tonindustriezeitung	*Tonzg.*
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact.*
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	*Trudy russk.*
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleißes	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Wasser (Das)	*Wasser.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*
Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)	*W. Papier.*
Wochenschrift für Brauerei	*W. Brauer.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Z. angew.*
— für analytische Chemie	*Z. anal.*
— für anorganische Chemie	*Z. anorg.*
— für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	*Z. Carbid.*
— für physikalische Chemie	*Z. physik.*
— für physiologische Chemie	*Z. physiol.*
— für Biologie	*Z. Biol.*
— für Hygiene	*Z. Hyg.*
— für angewandte Mikroskopie	*Z. Mikrosk.*

Zeitschrift für öffentliche Chemie	*Z. öffentl.*
— für Farben- und Textil-Chemie	*Z. Farben.*
— für das gesamte Brauwesen	*Z. Brauw.*
— für Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
— für Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen*
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	*Z. akad.*
— (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
— für die gesamte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*
— für die gesamte Kohlensäure-Industrie	*Z. Kohlensäure*
— für die gesamte Textilindustrie	*Z. Textil.*
— für komprimirte und flüssige Gase	*Z. Gase*
— für Elektrochemie	*Z. Elektr.*
— des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
— des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
— für praktische Geologie	*Z. Geol.*
— der deutschen geologischen Gesellschaft	*Z. geologisch.*
— für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
— für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel	*Z. Unters.*

Abkürzungen der Maße, Gewichte u. s. w.

Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Kubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Kubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

Alkoholpräparate und organische Säuren.

Zur Darstellung von reinem, hochprozentigem Holzgeist werden nach J. Farkas (D. R. P. Nr. 166360) die bei der Destillation des rohen Holzessigs durch Kalkmilch aus der letzteren austretenden heißen Holzgeistdämpfe zur Entfernung der verunreinigenden Öle unmittelbar gewaschen. Das Waschen wird mit Alkalilaugen, ferner mit Stearinsäure oder mit einer anderen Fettsäure von höherem Siedepunkt in der Wärme ausgeführt. Gewöhnlich werden vier Waschapparate verwendet, von denen der erste und zweite Natronlauge von 20° Bé. enthalten, um die teerigen und schweren Öle zurückzuhalten. Im dritten Waschapparat befindet sich die Stearinsäure o. dgl. in geschmolzenem bez. flüssigem Zustande zum Zurückhalten der leichten Öle. Im vierten Waschapparate befindet sich Natronlauge von 15° Bé. zum Zurückhalten bez. Verseifen der aus dem dritten Waschapparate durch die Dämpfe mitgerissenen Stearinsäure. Die Anzahl der Waschapparate kann selbstredend den Erfordernissen entsprechend geändert werden. Die Waschflüssigkeiten werden auf geeignete Weise, z. B. mittels Dampfschlangen, auf einer entsprechenden Temperatur gehalten. Nach dem letzten Waschen werden die gereinigten, heißen Holzgeistdämpfe unmittelbar rektifiziert, indem sie in eine geeignete Kolonne geführt werden, welche sofort einen reinen, hochprozentigen Holzgeist von 92 bis 95 Proz. liefert, welcher den Anforderungen einer Handelsware entspricht, indem er mit Wasser in jedem Verhältnisse ohne Trübung vermengt werden kann.

Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Alkoholaten der Alkalimetalle aus Alkalihydroxyden von G. Imbert und W. Kraft (D. R. P. Nr. 164297) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalihydroxyde unter Zusatz von Calciumcarbid oder einem Gemisch von Calciumcarbid und Kalk in einwertigen Alkoholen der Paraffinreihe auflöst. — 56 k Calciumhydroxyd werden in 4 hl Äthylalkohol gelöst, hierauf 60 k Kalk hinzugesetzt und nach mehrstündigem Erhitzen noch 8 k Calciumcarbid eingetragen. Nach beendeter Reaktion wird filtriert und die alkoholische Lösung zur Trockne gedampft. — Zu

einer Lösung von 40 k Natriumhydroxyd in 3 hl Methylalkohol gibt man 60 k gebrannten Kalk, setzt nach längerem Erhitzen 8 k Calciumcarbid hinzu und verarbeitet die filtrierte Lösung wie oben angegeben. — 56 k Calciumhydroxyd werden in 4,5 hl Amylalkohol gelöst und unter Zusatz von 40 k Calciumcarbid einige Zeit erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben. — Außer den erwähnten Alkoholen kommen noch in Betracht alle einwertigen Alkohole der Paraffinreihe, welche die Alkalihydroxyde, ohne daß dabei in der Hitze eine Zersetzung der betreffenden Alkohole eintritt, lösen. Aus diesem Grunde sind bei dem Verfahren alle mehrwertigen Alkohole, z. B. die Glykole, das Glycerin u. s. w., ausgeschlossen. — Die so hergestellten Alkoholate besitzen einen sehr hohen Grad von Reinheit, halten sich, bei Luftabschluß aufbewahrt, sehr lange, ohne dabei ihre Wirksamkeit einzubüßen. Mit Wasser reagieren sie unter Zersetzung; besonders heftig reagiert das Kaliumalkoholat, welches, auf Wasser geworfen, dieses bis zum Sieden erhitzt. Die Verbindungen sind brauchbar zu allen Kondensationsreaktionen, bei denen man bisher Alkalialkoholate zur Benutzung herangezogen hat, z. B. bei der Darstellung von Ketonsäureestern (Acetessigester u. s. w.), Polyketonen (Acetylaceton) und anderen Produkten.

Verfahren zur Darstellung ein- oder mehrwertiger primärer Alkohole von L. Bouveault und G. Blanc (D. R. P. Nr. 164 294) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Ester solcher Säuren, welche neben den Carboxylgruppen keine Carbonylgruppen enthalten, bei Gegenwart von wasserfreien Alkoholen mit Natrium behandelt. — In ein mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenes Gefäß bringt man eine 6 At. entsprechende Menge metallisches Natrium in großen Stücken und läßt darauf durch den Tropftrichter nach und nach eine Mischung von 1 Mol. der zu reduzierenden Ester mit dem drei- bis vierfachen Gewicht absoluten Alkohols fließen. Die Schnelligkeit des Zufließenlassens wird so geregelt, daß stets eine gleichmäßige lebhafte Reaktion unterhalten wird. Nachdem sämtlicher Ester eingetragen, wird die Reaktion durch Erhitzen beendet und der etwa bleibende Rest von Natrium durch weitere Zugabe von Alkohol gelöst. Nach Zusatz von etwas Wasser wird der Äthylalkohol abdestilliert. Aus dem Rückstande isoliert man das Reduktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation, durch Ausschütteln mit einem Lösungsmittel, z. B. Äther, oder auf sonst geeignete Weise. Aus der alkalischen Lauge kann man endlich einen Teil der Säure, welcher der Reaktion entgangen ist, wiedergewinnen. — Der absolute Äthylalkohol kann auch durch andere wasserfreie Alkohole, wie Methylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol u. s. w., ersetzt werden. Auch die Isolierung des gebildeten Alkohols kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden, welche den jeweiligen Eigenschaften des Produktes angepaßt ist. — Die erhaltenen Alkohole sind der verschiedensten technischen Anwendung fähig, sei es für sich, z. B. als Riechstoffe, sei es als Ausgangsmaterialien für die Darstellung ihrer Ester, der entsprechenden Aldehyde, Halogenderivate u. s. w.

Die Bestimmung des Äthyl- und Methylalkohols in Gemischen geschieht nach A. E. Leach und H. C. Lythgoe (J. Amer. 27, 964) durch das Eintauchrefraktometer von Zeiss; Äthylalkohol zeigt bei 20° 98,3°, 91proz. Methylalkohol nur 14,9°.

Zum Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten empfiehlt G. Fendler (Apoth. 1905, 794) Morphinschwefelsäure. — E. Schmidt und R. Gaze (Arch. Pharm. 1905, 555) empfehlen die Legalsche Acetonreaktion, — J. Gadamer (Apoth. 1905, 807) die Legalsche Reaktion und die Bestimmung des Siedepunktes.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 157 753) besteht darin, daß man Magnesiumhalogenalkyle auf Ameisenester einwirken läßt, und zwar indem man auf 1 Mol. Magnesiumhalogenalkyl mindestens 1 Mol. Ameisenester anwendet. — Zu 24 T. Magnesiumspänen, die sich in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Apparate befinden, wird allmählich eine Lösung von 156 T. Jodäthyl in 150 T. wasserfreiem Äther unter Kühlung zugegeben. Es entsteht so eine ätherische Lösung der Doppelverbindung: $Mg{<}^{J}_{C_2H_5} \cdot (C_2H_5)_2O$, die man darauf unter gutem Rühren langsam in eine stark gekühlte Lösung von 348 T. Ameisensäureamylester in 500 T. trockenem Äther eintropfen läßt. Das so entstandene Zwischenprodukt wird darauf durch Zusatz von Wasser mit etwas Säure zersetzt, im Scheidetrichter die ätherische Schicht von der wässerigen getrennt und aus ersterer der Propionaldehyd in bekannter Weise isoliert. — Die in analoger Weise aus 151 T. Isoamylbromid, 200 T. trockenem Äther und 24 T. Magnesium hergestellte Doppelverbindung bringt man langsam mit einer Lösung von 222 T. Ameisensäureäthylester in 300 T. trockenem Äther zur Reaktion und arbeitet, wie vorhin, auf. Man erhält so eine ätherische Lösung des bekannten Isobutylacetaldehydes der Formel: $^{CH_3}_{CH_3}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, den man durch fraktionierte Destillation oder in sonst geeigneter Weise isoliert. — Zu 24 T. Magnesiumspänen, welche sich in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Apparate befinden, werden allmählich 157 T. Brombenzol, verdünnt mit 200 T. wasserfreien Äthers, unter Kühlung gefügt. Das Metall löst sich fast völlig zu der bekannten Verbindung: $Mg{<}^{Br}_{C_6H_5} \cdot (C_2H_5)_2O$ auf. Die so erhaltene Ätherlösung läßt man nun langsam unter sorgfältigstem Kühlen und Rühren zu 222 T. Ameisensäureäthylester, welche mit 300 T. absolutem Äther verdünnt sind, laufen und fügt alsbald zerkleinertes Eis und zur völligen Lösung der Magnesiumverbindung etwas Säure hinzu. Äther und wässerige Lösung werden im Scheidetrichter voneinander getrennt und der Benzaldehyd aus der ätherischen Lösung mit Vorteil durch Schütteln mit Bisulfitlösung oder durch fraktionierte Destillation isoliert. — Man fügt zu 180 T. Ameisensäuremethylester, gelöst in 200 T. absolutem Äther,

die in bekannter Weise aus 24 T. Magnesium, 126,5 T. Benzylchlorid und 200 T. absolutem Äther erhaltene Ätherlösung der komplexen Verbindung: $Mg<^{Cl}_{CH_2.C_6H_5}.(C_2H_5)_2O$. Hierbei wird beständig gerührt und aufs beste gekühlt. Nach der Zersetzung des entstehenden Zwischenproduktes durch Wasser und etwas Säure wird Phenylacetaldehyd entweder als Bisulfitverbindung oder durch fraktionierte Destillation aus dem Reaktionsprodukte abgeschieden. — An Stelle der in den Beispielen genannten Ester der Ameisensäure können auch andere Ameisenester Verwendung finden, desgleichen andere Magnesiumhalogenalkyle als die genannten.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 165 280) besteht darin, daß man gesättigte Aldehyde in solchen Mengen auf die Salze und Doppelsalze der hydroschwefligen Säure bei Ausschluß oder in Gegenwart von die hydroschweflige Säure freimachenden Säuren einwirken läßt, daß das Produkt in der Kälte Indigolösung nicht reduziert. — 690 g Natriumhydrosulfit (50 g entsprechend 37 g Indigotin) werden mit 310 g Formaldehyd (40 Proz.) vermischt. Es findet unter Lösung eine kräftige Einwirkung beider Substanzen aufeinander statt, welche sich durch eine lebhafte Wärmeentwickelung zu erkennen gibt. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches scheidet sich der neue Körper reichlich in Form kleiner, weißer, in Wasser leicht löslicher Kristallnadeln ab. Durch Eindampfen (vorteilhaft im Vakuum) kann der Körper in fester, sofort gebrauchsfähiger Form erhalten werden. — Man stellt folgende drei Mischungen her: a) 200 g Natriumbisulfit 38° Bé., 120 g Eis; b) 20 g Zinkstaub, 10 g Wasser; c) 20 g Schwefelsäure 52° Bé., 60 g Wasser, 60 g Eis. — b) und c) werden gleichzeitig unter Rühren in a) eingetragen. Die Endtemperatur soll nicht über 10° steigen. Dann rührt man, läßt absitzen, salzt das Filtrat mit Kochsalz aus und preßt ab. Man erhält 53 g Preßkuchen, den man mit 16 g Formaldehyd (40 Proz.) versetzt. Es findet hierbei schwache Erwärmung statt. Der erhaltene Kristallbrei wird im Vakuum getrocknet. — 100 g Natriumhydrosulfit fest (Titer entsprechend 87 g Indigo) werden versetzt mit einem Gemische von 120 g Formaldehyd (40 Proz.) und 100 g Salzsäure 20° Bé. Unter Erwärmen entsteht die Formaldehydverbindung als Kristallbrei. Das Präparat enthält Natrium. — Zu 160 g festem Natriumhydrosulfit (100 g = 90 g Indigotin) gibt man 150 g Acetaldehyd. Es findet Erwärmung statt. Beim Stehen kristallisiert die Acetaldehydverbindung aus in Form weißer Kristalle, welche, am Tonteller getrocknet, gute Haltbarkeit aufweisen. — 500 g Natriumbisulfit 38° Bé. werden mit 260 g Formaldehyd (40 Proz.) vermischt. Es bildet sich unter freiwilliger Erwärmung die bekannte Formaldehydbisulfitverbindung. — Zu 580 g Formaldehydbisulfitverbindung gibt man portionsweise 50 g Zinkstaub und 75 g Schwefelsäure 52° Bé., welche man am besten unter Rühren

durch ein Rohr unter dem Spiegel der Flüssigkeit einfließen läßt. Es tritt kaum eine Erwärmung ein. Man läßt noch drei Stunden absitzen und erhält die haltbare Formaldehydverbindung durch Abfiltrieren. — Auf 210 g Natriumbisulfit 38° Bé. läßt man 180 g Acetaldehyd einwirken, rührt 50 g Zinkstaub und 210 g Natriumbisulfit 38° Bé. und hierauf 75 g Schwefelsäure 52° Bé. unter Kühlung ein. Durch Absitzenlassen, Aussalzen, Filtrieren und Abpressen kann dann die neue Aldehydhydrosulfitverbindung in Form eines Breies erhalten werden.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Verbindungen aus Hydrosulfiten und Ketonen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 162 875) besteht darin, daß man Hydrosulfite mit oder ohne Ammoniak in Gegenwart von Alkalien mit Aceton oder Methyläthylketon zusammenbringt. — Zu 1 *l* Natriumhydrosulfitlösung, enthaltend etwa 13 Proz. $Na_2S_2O_4$, gibt man 100 cc Aceton, 100 cc Natronlauge 40° Bé. und 100 cc Ammoniak von 35 Proz. Es findet spontane Reaktion statt unter Temperaturerhöhung und nach kurzer Zeit erhält man eine Lösung, die sich von der ursprünglichen Hydrosulfitlösung dadurch unterscheidet, daß sie Indigosulfosäurelösung nur langsam in der Kälte, dagegen schneller in der Wärme reduziert. Diese Eigenschaft findet ihre Erklärung in der Annahme, daß eine Vereinigung des Acetons mit Hydrosulfit stattgefunden hat und beim Erwärmen wieder allmählich Spaltung eintritt. Die Lösung läßt sich auch bei niederer Temperatur im Vakuum eindampfen und es wird dann das Acetonhydrosulfit in fester Form erhalten; auch dies feste Präparat, das nach freiem Ammoniak riecht, zeichnet sich durch sehr große Haltbarkeit aus. — Im Verfahren des vorstehenden Beispiels kann das Aceton durch die gleiche Menge Methyläthylketon ersetzt werden, ohne daß in den charakteristischen Eigenschaften des entstehenden Produkts eine Änderung zu bemerken wäre. — Unterbleibt der Zusatz von Ammoniak, so wird ein gleiches Produkt erhalten, dessen Haltbarkeit nicht so gut ist wie die des ammoniakhaltigen, dessen Haltbarkeit jedoch bedeutend größer ist als diejenige einer Hydrosulfitlösung, die an Stelle von Alkali und Aceton (Äthylmethylketon) nur eine dieser Verbindungen enthält. — Man versetzt 1 *l* Natriumhydrosulfitlösung (etwa 13 Proz. Natriumhydrosulfit enthaltend) mit 120 cc Natronlauge von 40° Bé. und fügt 100 cc Aceton hinzu. Die so erhaltene Lösung kann durch Eindampfen, am besten im Vakuum, zur Trockne gebracht werden, ohne Einbuße in dem Reduktionswert zu erleiden, und das wiedergelöste Produkt wie auch die ursprüngliche Lösung reduziert Indigosulfosäure nur langsam in der Kälte, dagegen schneller in der Wärme.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 165 808) sind diese Ketonhydrosulfitpräparate wie die Aldehydhydrosulfite für Küpenfärbungen nicht direkt verwendbar; für solchen Zweck müssen sie z. B. mit Bisulfit versetzt werden, damit das Hydrosulfit zur Wirkung gelangen kann. — Es wurde nun gefunden, daß man ein direkt zum Färben in der Küpe verwendbares Präparat erhält, das auch relativ beständig ist, indem man

Alkalihydrosulfit mit Aceton oder Äthylmethylketon und Ammoniak versetzt und die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. 1 *l* einer Natriumhydrosulfitlösung, etwa 12 Proz. $Na_2S_2O_4$ enthaltend, versetzt man mit 100 cc Aceton, sowie 200 cc Ammoniak und verdampft im Vakuum bei niederer Temperatur zur Trockne. Das entstehende Präparat ist ein weißes, in Wasser leicht lösliches Produkt, das beständiger als Natriumhydrosulfit ist und wie dieses Indigosulfosäure schon in der Kälte reduziert. — Ein so hergestelltes Präparat enthält beispielsweise 12,6 Proz. Aceton, 4,2 Proz. Ammoniak, und sein Reduktionswert entspricht einem Gehalt von 51,2 Proz. $Na_2S_2O_4$.

Verfahren zur Darstellung einer schwefelhaltigen Verbindung aus Formaldehyd von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 164 506) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf Schwefelalkalien in wässeriger Lösung einwirken läßt. — 10 k Schwefelnatrium krist. werden in 40 *l* Wasser gelöst und bei 20 bis 80° 20 *l* einer 35proz. Formaldehydlösung eingetragen. Die Temperatur der Lösung steigt etwas und es beginnt die Ausscheidung farbloser Kristalle. Schließlich gesteht die Masse zu einem dicken Brei uud es läßt sich kein Schwefelalkali mehr nachweisen. Man filtriert dann ab, wäscht die Kristalle mit etwas Wasser nach und verwendet entweder die Paste oder trocknet vorsichtig am besten im Vakuum. — Die neue Verbindung ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel und in der Kälte chemisch unwirksam, wird aber bei höheren Temperaturen, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, Sulfiten und anderen Salzen, leicht gespalten. Infolge dieses Verhaltens eignen sich die neuen Verbindungen in hervorragender Weise zum Fixieren von Sulfinfarben durch Drucken und Dämpfen, da man z. B. die zunächst neutrale und haltbare Verbindung bequem mit dem mechanisch verteilten Farbstoff aufdrucken kann und dann erst nach dem Drucken beim Dämpfprozeß das Schwefelalkali in statu nascendi lösend und fixierend wirkt.

Formaldehyd in wässeriger Lösung untersuchte eingehend F. Auerbach (Arb. Gesundh. 22, 584). Zur Bestimmung des Formaldehyds ist das Sulfitverfahren geeignet. Die spezifischen Gewichte rein wässeriger Formaldehydlösungen wurden bei 18° $\pm$ 0,05°, bezogen auf Wasser von 4°, wie folgt festgestellt:

g CH_2O in 100 cc Lösung	g CH_2O in 100 g Lösung	Spez. Gewicht	g CH_2O in 100 cc Lösung	g CH_2O in 100 g Lösung	Spez. Gewicht
2,24	2,23	1,0054	25,44	23.73	1,0719
4,66	4,60	1,0126	30,17	27,80	1,0853
11,08	10,74	1,0311	37,72	34,11	1,1057
14,15	13,59	1,0410	41,87	37,53	1,1158
19,89	18,82	1,0568			

Es scheint, daß das Formaldehydgas bei der Auflösung in Wasser nur zum kleinsten Teile seinen Molekularzustand beibehält, zum größten Teile dagegen in hydratisierte und in polymerisierte Molekeln übergeht.

Die Synthese von Aldehyden mit Hilfe von Ameisensäure bespricht J. Houben (Chemzg. 1905, 667).

Bestimmung des Methylalkohols in Formaldehyd. Nach R. Gnehm und F. Kaufler (Z. angew. 1905, 93) gibt die Sulfanilsäuremethode brauchbare Resultate, falls man bei hochprozentigen Formaldehydsorten anstatt 90 g 110 g sulfanilsaures Natrium in 40 cc Wasser gelöst anwendet. Der käufliche Formaldehyd enthält ungesättigte Verbindungen unbekannter Natur, deren Anwesenheit eine ganz genaue Übereinstimmung der nach verschiedenen Untersuchungsmethoden erhaltenen Resultate nicht erwarten läßt. Es scheint, daß bei der Bisulfitmethode ein größerer Teil dieser Verbindungen ebenfalls kondensiert wird, woraus sich die höheren Werte dieser Methode erklären.

Die Bestimmung des Formaldehyds geschieht nach C. Goldschmidt (J. prakt. 1905, 343 u. 536) durch Wägung von in alkalischer Lösung abgeschiedenem Silber, Gold und Quecksilber. Ferner ist die Methode von Wert mit Anilin, welches mit Formaldehyd in quantitativer Ausbeute Anhydroformaldehydanilin liefert. — Besprochen wird auch der qualitative Nachweis von Formaldehyd.

Zur Handelsanalyse wird von W. Fresenius (Z. anal. 1905, 13) empfohlen die Wasserstoffsuperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner und die jodometrische Methode von Romijn.

Auf Reaktionswirkung beruhende Verteilungsvorrichtung zur gleichmäßigen Berieselung horizontaler Flächen, insbesondere von Essigbildnern, von H. Frings (D. R. P. Nr. 158 341), ist gekennzeichnet durch die gewundene, vom Rande nach der Mitte zu allmählich aus der horizontalen in die vertikale Lage übergehende Anordnung der Ausflußlöcher, wodurch der nachteilige Einfluß zu großer oder zu kleiner Falltiefe der Strahlen und zu starken oder schwachen Flüssigkeitsdruckes aufgehoben wird.

Oxydase der Essigbakterien. E. Buchner und R. Gaunt (W. Brauer. 1905, 709) bezeichnen das Enzym der Essiggährung-Spaltpilze als Alkoholoxydase. Es scheint das Enzym beim Zerreiben nicht geschädigt zu werden, aber auch in den unzerriebenen Dauerbakterien genügend mit Alkohol und Luft in Berührung zu kommen.

Reinkultur in der Essigfabrik. W. Henneberg (Centr. Bakt. 14, 681) hat Schnellessigbakterien und Weinessigbakterien reingezüchtet und mit Reinkulturen derselben bukettreichen, völlig klaren Essig gewonnen.

Zur Beurteilung von Weinessig ist nach W. Fresenius (Z. Unters. 1905, 121) auf den Glyceringehalt Rücksicht zu nehmen.

Die Holzdestillationsindustrie bespricht M. Muspratt (J. Chemical 1905, 372).

Zur Herstellung von essigsaurem Natrium empfiehlt C. Bauer (Chemzg. 1905, 181) Holzessig mit Soda zu neutralisieren, und die konzentrierte, mit Ätznatron versetzte Lösung fraktioniert zu krystallisieren.

Zur Gehaltsbestimmung des Natriumacetates werden nach L. Ullrich (Chemzg. 1905, 1207) 5 g essigsaures Natrium mit 50 cc $\frac{n}{1}$-Schwefelsäure übergossen und auf dem Wasserbade die Essigsäure verjagt, was nach 2- bis 3maliger Aufnahme des Rückstandes mit Wasser erreicht ist. Sodann wird nochmals mit Wasser aufgenommen und das gebildete Bisulfat ($NaHSO_4$) mit Methylorange und $\frac{n}{1}$-Natronlauge titriert.

Zur Bestimmung der Essigsäure im essigsauren Kalk destilliert A. Stillwell (J. Chemical. 23, 305) mit Phosphorsäure und titriert das Destillat.

Die Gehaltsbestimmung der Ameisensäure geschieht nach E. Rupp (Arch. Pharm. 1905, 69) oxydimetrisch mit Hilfe von Bromlauge.

Die Bestimmung des Acetons nach der Jodoformmethode besprechen W. Vaubel und O. Scheuer (Z. angew. 1905, 214), sowie G. Keppeler (das. S. 464).

Verfahren zur Darstellung von Oxalaten durch Erhitzen von Formiaten von Koepp & Cp. (D. R. P. Nr. 161 512) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Formiate in Gegenwart von Alkali erhitzt, mit der Maßgabe jedoch, daß der Zuschlag an freiem oder frei werdendem Alkali ungefähr 5 Proz. nicht übersteigt. — 10 k ameisensaures Natrium und 0,1 k Ätznatron werden in offenem eisernen Gefäß erhitzt, bis die Masse schmilzt; bei ungefähr 290° beginnt die Wasserstoffentwickelung, welche lebhaft und gleichmäßig verläuft. Der vorher wasserflüssige Inhalt wird nach Maßgabe seines Überganges in Oxalat rasch steifer, und wenn die Temperatur auf 360° gestiegen ist, befindet sich in dem Gefäß technisch reines Oxalat von poröser Form und weißer Farbe. Die Reaktion verläuft so rasch und glatt, daß Rühren kaum nötig ist. Die Operation ist in ungefähr einer halben Stunde vollendet. — Selbstredend kann man statt des freien Alkalis auch eine solche Verbindung zuschlagen, welche bei einer Temperatur bis zu 300° freies Alkali abspaltet. Bei der geringen Menge Alkali, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nötig ist, würden die durch Verwendung einer solchen Verbindung bewirkten Verunreinigungen des Endproduktes nicht ins Gewicht fallen. Als solche Verbindungen kommen in erster Linie in Frage: Alkalisuperoxyd, -plumbat, -amid, -alkoholat und -phenolat. Durch den Ersatz des freien Alkalis durch die genannten Stoffe wird an dem obigen Beispiel nichts geändert.

Verfahren zur Darstellung von Monochlorfettsäuren durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Fettsäuren von H. Blank (D. R. P. Nr. 157 816) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Sulfurylchlorid mit den Fettsäuren unter Zusatz von Chloriden oder Anhydriden der letzteren auf unterhalb des Siedepunktes des Sulfurylchlorids liegende Temperaturen erwärmt. Man erwärmt 60 k Essigsäure mit 150 k Sulfurylchlorid und 0,6 k Acetylchlorid auf etwa 55 bis 60°. Schon unterhalb 50° beginnt die Chlorierung. Hat die Gasentwickelung auf-

gehört, so erhitzt man kurze Zeit über den Siedepunkt des Sulfurylchlorids und läßt sodann die Masse erkalten, wobei sie zu reiner kristallisierter Monochloressigsäure erstarrt. — Behufs Darstellung von Monochloressigsäure erwärmt man 60 k Essigsäure mit 150 k Sulfurylchlorid und 1 k Essigsäureanhydrid auf etwa 35 bis 60° und verfährt im übrigen ganz wie vorhin angegeben. — 88 k Normalbuttersäure werden mit 150 k Sulfurylchlorid und 0,6 k Acetylchlorid in derselben Weise behandelt, wie eben angegeben. Die erhaltene α-Chlorbuttersäure ist eine dicke, ölige Flüssigkeit.

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, insbesondere der Fettsäuren, aus deren Salzen und Sulfurylchlorid, vom Verein für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 161 882), ist dadurch gekennzeichnet, daß man von Gemischen der trockenen Alkali- und Erdalkalisalze ausgeht. — Das trockene Salzgemisch wird in geschlossenen, gut zu kühlenden Gefäßen mit dem Sulfurylchlorid unter beständigem Kühlen und Mischen gut durcheinander gearbeitet und das dabei gebildete Anhydrid wird aus der Reaktionsmasse entweder durch Destillation unter vermindertem Luftdruck und unter Rühren oder durch Extraktion mittels geeigneter Lösungsmittel gewonnen. Es werden z. B. 164 k geschmolzenes gepulvertes essigsaures Natrium mit 158 k trockenem essigsaurem Calcium innig gemischt und dann mit 135 k Sulfurylchlorid unter beständigem Mischen und Kühlen zersetzt. Das gebildete Anhydrid wird abdestilliert. Ausbeute von 90 Proz. und mehr an Anhydrid. Für aromatische Säuren nimmt man z. B. auf 1 Mol. Sulfurylchlorid 2 Mol. trockenes benzoesaures Natrium und 1 Mol. benzoesaures Calcium. Bei diesen Mengenverhältnissen erhält man die besten Ausbeuten. Steht jedoch ein sehr billiges Calciumsalz oder anderes billiges Erdalkalisalz zur Verfügung, dann wird man verhältnismäßig mehr des letzteren anwenden. Schon Zusätze von 10 bis 15 Proz. an Alkalisalzen zu den organischsauren Salzen der Erdalkalien verhindern das lästige Auftreten von Chloriden dieser Säuren neben den Anhydriden derselben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 163 103) wurde gefunden, daß die gleiche Wirkung auch erzielt wird, wenn zur Zersetzung des Salzgemisches die Chloride der Phosphorsäure oder der Kohlensäure benutzt werden. Es wird eine der alleinigen Verwendung der Erdalkalisalze gegenüber weit überlegene Ausbeute erzielt und die Bildung beigemischten Chlorids wird vermieden, so daß anstatt des teuren essigsauren Natriums teilweise das sehr viel billigere Kalksalz verwendet werden kann. Z. B. werden 164 k trockenes essigsaures Natrium und 158 k trockenes essigsaures Calcium gut gemischt und in geeigneten Rührgefäßen mit 153,5 k Phosphoroxychlorid unter Abkühlen zersetzt. Das Anhydrid wird aus dem Reaktionsprodukt durch Destillation gewonnen. — 164 k trockenes essigsaures Natrium und 158 k trockenes essigsaures Calcium werden gut gemischt und mit 198 k Kohlenoxychlorid (Phosgengas) behandelt, indem man letzteres in geeigneten Gefäßen über eben

erwähntes Salzgemisch in der Wärme leitet und das Anhydrid abdestilliert.

Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, deren Estern und des Glyoxylsäureamids, sowie von Phenylglycin und dessen Derivaten aus Oxalsäure und deren Derivaten durch elektrolytische Reduktion von Kinzelberger & Co. (D. R. P. Nr. 163 842) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxalsäure oder das zu reduzierende Oxalsäurederivat in schwefelsaurer Lösung bei niedriger bez. mäßiger Temperatur unter Verwendung von Bleikathoden in einer mit Diaphragma versehenen Zelle elektrolytisch reduziert. Die Stromdichte kann innerhalb weiter Grenzen 2 Amp. bis 10 Amp. auf 1 qd abgeändert werden, ohne das Ergebnis der Ausbeute an Glyoxylsäure wesentlich zu beeinflussen; für die Stromausbeute ist eine geringere Stromdichte vorteilhafter. Zu praktischer Durchführung des vorliegenden Verfahrens wird die zu reduzierende Substanz (Oxalsäure als solche oder deren zu reduzierendes Derivat) in der im Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle vorhandenen wasserhaltigen Schwefelsäure gelöst und hierauf unter Anwendung von durch ein Diaphragma oder in einer sonstigen geeigneten Weise getrennten Elektroden bei etwa 15° und einer Stromdichte von ungefähr 3 Amp. auf 1 qd elektrolysiert; doch kann hierbei je nach Erfordernis die Konzentration der Schwefelsäure sowie die angegebene Arbeitstemperatur und Stromdichte geändert werden. — An der Kathode werden z. B. 10 g Oxalsäure in 100 g 2,5proz. Schwefelsäure gelöst. Man elektrolysiert mit einem Strom von 3 Amp. Stromstärke, bei einer Stromdichte von 3 Amp. auf 1 qd und einer Spannung von 5,2 Volt, während 2 Stunden und ermittelt durch Titration mit Phenylhydrazinlösung die Zunahme an Glyoxylsäure. Wenn das Maximum erreicht ist, wird die Elektrolyse unterbrochen. Die erhaltene Glyoxylsäurelösung wird mit Baryt von restlichen kleinen Mengen Schwefelsäure befreit und enthält außer Spuren von Glykolsäure keine Verunreinigungen. — 6 g Oxalsäuredimethylester werden in 100 g 2,5proz. Schwefelsäure während $1^1/_2$ Stunden gelöst und unter Einhaltung der im 1. Beispiel angegebenen Stromverhältnisse elektrolysiert. Man erhält den Glyoxylsäuremethylester in vorzüglicher Ausbeute. — 3 g Oxalylanthranilsäure werden in 100 g etwa 80proz. Schwefelsäure gelöst und bei 3 Amp. Stromstärke und 3 Amp. Stromdichte auf 1 qd während 2 Stunden elektrolytisch reduziert; man kann die Bildung der Phenylglycin-o-carbonsäure, welche in vorzüglicher Ausbeute entsteht, mit Nitrit quantitativ verfolgen. Schließlich wird das Sulfat der Phenylglycincarbonsäure durch Kristallisation von überschüssiger Schwefelsäure getrennt. — Oxamid ist erst in etwa 80proz. Schwefelsäure löslich; werden 5 g Oxamid in dieser Lösung bei 3 Amp. Stromstärke und 3 Amp. auf 1 qd Stromdichte während 2 Stunden reduziert, bis eine Probe beim Verdünnen sich nicht mehr trübt, so entsteht das Amid der Glyoxylsäure. — 5 g Oxanilsäure werden in 100 g 95proz. Schwefelsäure gelöst und mit 3 Amp. auf 1 qd bei 10 bis 15° elektrolysiert. Nach 5 Stunden wird in Wasser ausgeschieden

und das Phenylglycin nach bekannten Methoden aus der Lösung gewonnen.

Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 165 807) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfite oder die Formaldehydbisulfitverbindungen so lange mit einem Reduktionsmittel behandelt, bis eine Zunahme an Reduktionskraft nicht mehr wahrnehmbar ist. — Das durch Auflösen von 210 T. trockenem Natriumhydrosulfit in 190 T. Formaldehydlösung (40 Proz.) erhaltene Reaktionsprodukt wird mit 85 T. angefeuchtetem Zinkstaub und der erforderlichen Menge Essigsäure, z. B. 100 T., erhitzt und so lange im Sieden erhalten, als Proben des Reaktionsgemisches bei der Behandlung mit Indigocarminlösung in der Wärme oder mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung noch eine Zunahme des Reduktionsvermögens zeigen. In der Regel ist die Reduktion in 10 Minuten vollendet. Aus der gewonnenen Flüssigkeit kann das Zink durch Zusatz von Sodalösung gefällt werden; durch Eindampfen der filtrierten Flüssigkeit im Vakuum gewinnt man eine feste Masse, welche neben etwas Natriumacetat aus fast reinem formaldehydsulfoxylsaurem Natrium besteht. — 320 T. einer Lösung von Formaldehydbisulfit, hergestellt aus 246 T. Natriumbisulfitlösung von 40° Bé. und 74 T. 40proz. Formaldehydlösung, werden zusammen mit 75 T. ziemlich feiner Eisenfeilspäne zum Kochen erhitzt und im Laufe von 20 bis 30 Minuten etwa 200 T. 50proz. Essigsäure zugegeben. Die Einwirkung findet unter Wasserstoffentwickelung statt, das entweichende Gas ist schwefelwasserstoffhaltig und zeigt gegen Ende oft deutlichen Merkaptangeruch. Nach dem Filtrieren wird durch Zusatz von Soda das Eisen gefällt, neuerdings filtriert und durch Eindampfen im Vakuum das Reduktionsprodukt isoliert. — Ähnlich verläuft die Reaktion, wenn man die genannte Menge Eisen durch 20 T. Aluminiumpulver ersetzt. — Auch durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Formaldehydbisulfitlösungen gelangt man zu einem entsprechenden Ergebnis.

Zur Darstellung von Acetylencarbonsäureestern ersetzt Ch. Moureu (D. R. P. Nr. 158 252) die im Pat. 133 631 verwendete normale Heptincarbonsäure und Octincarbonsäure durch andere Acetylencarbonsäuren der Reihen C_7 bis C_{12} oder das Heptin (I) oder Octin (I) durch andere Acetylenkohlenwasserstoffe der Reihen C_6 bis C_{11} oder deren isomere Allylenkohlenwasserstoffe, welche neben der Acetylencarbonsäuregruppe bez. Acetylen- bez. Allylengruppe ein gesättigtes oder ungesättigtes Radikal mit normaler unverzweigter oder verzweigter Kohlenstoffkette enthalten. — 100 T. der Methylheptenincarbonsäure, 100 T. absoluter Alkohol und 20 T. Schwefelsäure von 66° Bé. werden 30 bis 40 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und die Reaktionsmasse zunächst mit Eiswasser und darauf mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Der mit Hilfe von Äther isolierte Ester wird durch Rektifikation im luftleeren Raume gereinigt. — Je 100 T. Methylhepteninnatrium

werden, wie in dem Beispiel des Hauptpatentes, unter Verdünnung mit Äther mit 75 T. chlorameisensaurem Äthyl versetzt. Man sorgt durch gute Kühlung für einen langsamen Verlauf der Reaktion. Nachdem der Chlorameisensäureester vollständig eingetragen, läßt man die Mischung noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und reinigt das Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation im Vakuum.

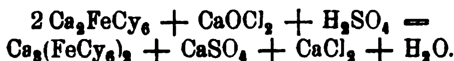
Verfahren zur Darstellung der 1.3-Dialkylpyrogalloläther der Basler chemischen Fabrik (D. R. P. Nr. 162 658 besteht darin, daß man die Trialkyläther der Gallussäure oder die Trialkyläther des Pyrogallols in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Ätzalkalien oder Erdalkalien unter Druck erhitzt. — 11,3 k Trimethylgallussäuremethylester oder eine entsprechende Menge Trimethylgallussäure werden mit 7,5 k Ätznatron und 40 *l* Wasser mehrere Stunden in einem Autoklaven auf 195 bis 200° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht das Reaktionsprodukt aus einem mit Mutterlauge durchtränkten großblätterigen kristallinischen Brei; dieser wird scharf abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Die Kristallmasse ist nichts anderes als das Natriumsalz des 1.3-Dimethylpyrogalloläthers. Das Natriumsalz wird mit einer genügenden Menge verdünnter Salzsäure verrieben, der Dimethylpyrogalloläther mit Äther extrahiert und destilliert. Siedepunkt 258°. Schmelzpunkt 55 bis 56°. Aus der Mutterlauge der abgesaugten Kristallmasse scheidet sich beim Ansäuern neben geringen Mengen Pyrogalloldimethyläther eventuell noch etwas unveränderte Trimethylgallussäure und ein wenig Syringasäure aus. — 10,5 k Trimethylpyrogallol werden mit 40 *l* Alkohol, 5 k Ätznatron und 5 *l* Wasser 8 Stunden unter Druck auf 190 bis 195° erhitzt. Auch hier scheidet sich nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes ein Kristallbrei aus, der abgesaugt, etwas nachgewaschen und mit verdünnter Salzsäure zerrieben wird. Das ausgeschiedene gelb gefärbte Öl siedet bei 258° und erstarrt nach dem Destillieren. — Von der alkoholischen Mutterlauge wird der Alkohol abdestilliert und aus dem Rückstand der eventuell unverändert gebliebene Trimethylpyrogalloläther mit Äther extrahiert; dann wird die alkalische Lösung angesäuert und daraus mit Äther ein Gemisch (etwa 15 Proz. des angewendeten Ausgangsmaterials) von Mono- und Dimethylpyrogalloläthern isoliert. Dieses Gemisch von Pyrogalloläthern wird am zweckmäßigsten durch Methylierung in den neutralen Äther übergeführt und von neuem gespalten. — In obigen Beispielen kann man statt Ätznatron äquivalente Mengen Ätzkali oder Erdalkalien verwenden; statt der Methyläther können auch andere Äther genommen werden. — 10 k Gallussäuretriäthyläther, 6,5 k Ätznatron, 3 k Kalk und 50 *l* Wasser werden im Autoklaven unter Umrühren 3 bis 4 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure angesäuert und das Reaktionsprodukt mit Äther erschöpfend extrahiert. Die ätherische Lösung wird zunächst mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, um die unverändert gebliebene Triäthylgallussäure zu entfernen. Nach dem

Abdestillieren des Äthers wird der ölige Rückstand fraktioniert, wobei der allergrößte Teil zwischen 263 bis 265° übergeht. Das Destillat erstarrt sofort kristallinisch; aus stark verdünntem Alkohol umkristallisiert, erhält man den 1.3-Diäthylpyrogallolather in farblosen, langen Nadeln, die bei 79 bis 80° schmelzen. — Verwendet man für die Darstellung des 1.3-Diäthylpyrogallolathers den Triäthylpyrogallolather, so verfährt man wie vorhin, nur arbeitet man zweckmäßig in verdünnt alkoholischen Lösungen. — Aus den 1.3-Dialkylpyrogallolathern wurden Riechstoffe (Syringaaldehyd), photographische Entwickler (Oxy- und Aminoderivate), Farbstoffe und Arzneistoffe (von denen einige sich bei Tierversuchen gut gegen Tuberkulose bewährt haben) dargestellt.

Cyanverbindungen.

Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Blausäure haltigen Gasen und Alkali von J. Tcherniac (D. R. P. Nr. 160 637) ist dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Gase über festes, fein verteiltes Alkali bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt des letzteren, aber über dem Verdampfungspunkt des bei der Reaktion gebildeten Wassers geleitet werden. — Arbeitet man z. B. mit Natron, so verwendet man es am besten in Form dünner Blättchen oder als Pulver und erhitzt von Anfang an auf etwa 200°. Es gelingt so zunächst 50 bis 60 Proz. des Natrons in Cyanid zu verwandeln. Um weiter zu gehen, muß man entweder die Temperatur bis 300° steigern, was jetzt ohne Gefahr geschehen kann, da der Schmelzpunkt mit der fortschreitenden Cyanidbildung in die Höhe geht, oder die Masse zerreiben und mit dem Einleiten der Gase bei 200° fortfahren, bis das Natron vollkommen gesättigt ist.

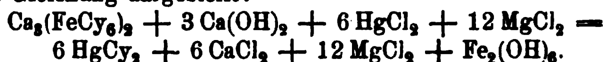
Das Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen enthaltenden Massen. Nach W. Feld (D. R. P. Nr. 162 362) wird Calciumferrocyanid, welches in Gestalt einer Lösung verwendet wird, mit so viel Chlorkalk und Schwefelsäure versetzt, als zur Oxydation zu Ferricyanid nötig ist. Man wird dabei einen, wenn auch sehr geringen Überschuß des Oxydationsmittels und der Säure verwenden. Dies ist nötig, um die Oxydation zu einer vollkommenen zu machen. Bei der Oxydation scheidet sich etwas Gips aus:



$$2\,Ca_2FeCy_6 + CaOCl_2 + H_2SO_4 = Ca_3(FeCy_6)_2 + CaSO_4 + CaCl_2 + H_2O.$$

Die erhaltene Calciumferricyanidlösung, welche infolge des Säureüberschusses schwach sauer ist, versetzt man nunmehr mit so viel eines alkalischen Mittels, wie nötig ist, um einerseits den Überschuß an Säure abzustumpfen und um andererseits das ganze vorhandene Eisen auszufällen. Ein Überschuß des alkalischen Fällungsmittels ist ungefährlich. Als alkalische Mittel lassen sich die Oxyde, Hydrate und Carbonate der

Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia verwenden. Im vorliegenden Falle ist es zweckmäßig, eine Calciumverbindung, Calciumhydrat oder Carbonat zu verwenden, wobei der größte Teil der Schwefelsäure als unlöslicher Gips ausfällt, welcher sich später dem Eisenhydroxyd beimischt. Die alkalische Flüssigkeit behandelt man mit Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Magnesiumchlorid, um die Ausfällung von Quecksilberoxyd zu verhindern. Beim Kochen scheidet sich das Eisenhydroxyd zusammen mit Gips und mit dem Überschuß des alkalischen bez. basischen Fällungsmittels aus. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung dargestellt:



$$Ca_3(FeCy_6)_2 + 3\,Ca(OH)_2 + 6\,HgCl_2 + 12\,MgCl_2 = 6\,HgCy_2 + 6\,CaCl_2 + 12\,MgCl_2 + Fe_2(OH)_6.$$

Die gewonnene Quecksilbercyanidlösung wird von dem Eisenhydroxydniederschlage getrennt und der Cyanwasserstoff durch Destillation mit einer Säure gewonnen (vgl. Bd. 1, S. 69).

Die Verwertung des Luftstickstoffs zur Herstellung von Cyanverbindungen bespricht A. Neuburger (Z. angew. 1905, 1810), besonders das Verfahren der Ampère-Electrochemical Company (Pat. 149 594).

Verfahren zur Gewinnung von Cyanamid aus Natriumcyanamidlösungen der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler (D. R. P. Nr. 164 724) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die wässerigen Lösungen dieses Salzes mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation oder ganz schwach sauren Reaktion unter Verwendung solcher Konzentrationen der Lösung und der Säure zusammenbringt, daß die gesamte angewendete Menge Wasser höchstens so groß ist, als das entstehende schwefelsaure Natron unter Bildung von Glaubersalz zu binden vermag, worauf man den so erhaltenen Kuchen von Glaubersalz und Cyanamid mit absolutem Alkohol oder Äther auslaugt und die Cyanamidlösung bis zur Kristallisation eindampft. Trägt man z. B. Dinatriumcyanamid Na_2CN_2 in die etwa $1^1/_3$fache Menge Wasser ein und versetzt diese Lösung mit Schwefelsäure, erhalten durch Versetzen von 3 T. konzentrierter Schwefelsäure mit etwa 1 T. Wasser, bis zur Neutralisation, wobei man die Temperatur nicht über etwa 30° steigen läßt, so erstarrt die ganze Masse nach einiger Zeit in der Kälte zu einem fast trockenen Kuchen von $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$. Pulverisiert man den Kuchen, so läßt sich mit Alkohol das Cyanamid herauslösen. Beim Verdampfen des Alkohols, am besten bei Temperaturen, die unterhalb des Schmelzpunktes des Cyanamids liegen, gewinnt man das Cyanamid. Etwa gebildetes Dicyandiamid scheidet sich leicht in derben Kristallen ab, da es viel schwerer in Alkohol löslich ist als Cyanamid. Man erhält so schließlich eine sirupöse Lösung, die mit einem Male kristallinisch erstarrt. Man kann so bei systematischem Auslaugen des Glaubersalzes mit absolutem Alkohol bis zu 70 Proz. der Theorie und darüber an Cyanamid erhalten. Der Alkohol kann, wenn auch weniger gut, durch Äther ersetzt werden. Bei Verwendung von Mononatrium-

cyanamid nimmt man dem Natriumgehalt entsprechend weniger Wasser. Man erhält dabei natürlich nur die Hälfte Glaubersalz wie beim Dinatriumcyanamid. Verwendet man Erdalkalicyanamid, so scheidet man unter Verwendung von möglichst wenig Wasser mit Soda die Erdalkalien als Carbonate ab, filtriert und behandelt die nun so erhaltene Lösung von Alkalicyanamid wie oben beschrieben. — 300 T. Dinatriumcyanamid (90proz.) werden zerstoßen und allmählich eingetragen in 400 T. Wasser, wobei man vermeidet, daß die Temperatur sich zu sehr steigert. Unter Kühlen und sehr gutem Umrühren läßt man nun zu dieser Lösung etwa 490 T. Schwefelsäure zutropfen, die man erhalten hat durch Versetzen von 370 T. konzentrierter Schwefelsäure mit 120 T. Wasser. Ist die Lösung, die schon mit reichlichen Kristallen von Glaubersalz durchsetzt ist, eben neutral oder schwach sauer, so läßt man sie völlig erkalten und behandelt nun den Kristallkuchen wie oben beschrieben.

Die blauen Eisencyanverbindungen untersuchten K. A. Hofmann und F. Resenschek (Lieb. Ann. 340, 267; 342, 364). Die Ursache der blauen Grundfarbe kann nur darin liegen, daß Ferrieisen mit Ferrocyan zusammenhängt. Bindungen von 2- oder 3-wertigem Eisen an Cyan oder dessen Komplexe sind an sich noch nicht farbgebend. Bedingung für intensive Lichtabsorption und damit für die charakteristische Färbung ist das Vorhandensein von 2- und 3-wertigem Eisen in derselben Molekel. Diese Erscheinung tritt auch bei anderen Elementen auf. Die intensiv rot gefärbte Mennige enthält 2- und 4-wertiges Blei durch Sauerstoff verbunden, auch das Uranoxyduloxyd, das Molybdänimolybdat und das wismutsaure Wismutoxyd sind Beispiele für die Farberscheinung.

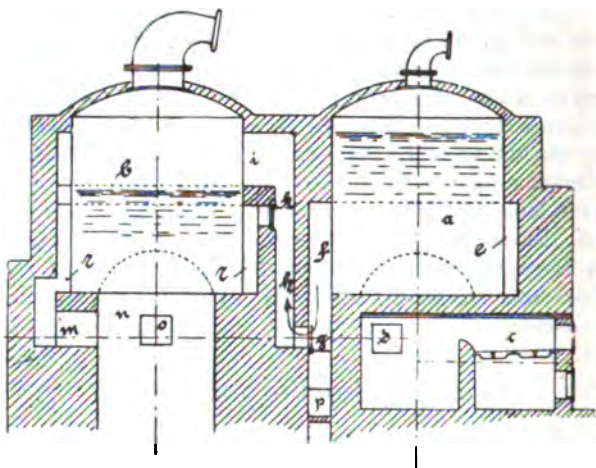
Aromatische Verbindungen.

Verfahren zur Gewinnung von Pech und Destillationsprodukten aus wasserhaltigem Wassergasteer von L. Scholvien (D. R. P. Nr. 161 236) ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem Teer durch Zusatz von Wasser aufnehmenden Stoffen zweckmäßig Ätzkalk oder gebrannten Gips das Wasser entzieht und ihn sodann nach der mechanischen Trennung von dem Entwässerungsmittel der Destillation unterwirft. — Von Wassergasteer, der 5 Proz. Wasser enthält, werden 500 k mit der zur Bindung der darin enthaltenen 25 k Wasser erforderlichen Menge Ätzkalk unter fortwährendem Rühren versetzt. Hierzu sind 77,7 k Ätzkalk notwendig; in Rücksicht auf die Verunreinigungen des Ätzkalks gibt man aber etwas mehr davon hinzu, und zwar so viel, daß nach dem Absetzen des gebildeten Kalkhydrats eine Probe des Teers im Fraktionskölbchen destilliert werden kann, ohne noch Neigung zum Stoßen zu zeigen. Sodann läßt man 2 bis 3 Stunden stehen, worauf sich der Kalk vollständig abgeschieden hat, zieht von dem Bodensatz ab und destilliert den jetzt völlig entwässerten Teer, wobei je nach der Menge des im Teer enthaltenen Pechs und je nach

dem Härtegrad, den das Pech erhalten soll, 325 bis 400 k Destillatöl gewonnen werden.

Verfahren zur Entwässerung von Teer, Teer- und Mineralölen mit größerem spez. Gewicht als Wasser von Rütgerswerke A.-G. (D. R. P. Nr. 161 524) ist dadurch gekennzeichnet, daß durch von oben nach unten fortschreitende Beheizung, also zuerst des Dampfraumes und dann des darunter liegenden Flüssigkeitsraumes der Retorte, nacheinander das aufschwimmende, dann das emulgierte und schließlich das chemisch gebundene Wasser von dem Teer bez. den Ölen abgeschieden wird. — Bei der in Fig. 1 dargestellten Anlage bezeichnet *a* zwei mit freiem Feuer beheizte Retorten, in welchen die Destillation des Teers erfolgt, nachdem er in der Retorte *b* vom Wasser

Fig. 1.

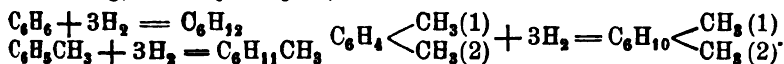


befreit ist. Die in der Feuerung *c* erzeugten Feuergase treten durch einen Kanal *d* in den oberen, ringförmigen Zug *e* der Retorte *a* über und durchziehen dann die senkrechten, durch eine Scheidewand voneinander getrennten Kanäle *f* und *h*, in welche die Schieberklappen *g* und *k* eingeschaltet sind. Bei der mit ausgezogenen Linien gezeichneten Stellung dieser Schieberklappen treten die Feuergase in den Ringkanal *i* der Entwässerungsretorte *b*, umspülen erst den Dampfraum dieser Retorte, alsdann den darunter liegenden, von dem Ringkanal *r* umgebenen Flüssigkeitsraum derselben Retorte und werden hierauf durch die Kanäle *m* bez. *o* nach dem Schornstein *q* geführt. Durch entsprechende Stellung der Schieberklappen *g* und *k* wird es ermöglicht, einerseits die Befeuerung der Retorte *b* entweder schwächer zu betreiben oder ganz einzustellen, andererseits entweder nur dem Dampfraum oder nur dem Flüssigkeitsraum der Retorte *b* oder beiden Räumen gleichzeitig die

Heizgase in regelbarer Menge zuzuführen. Die Kanäle *o* und *p* sind an den Schornstein angeschlossen.

Verfahren zur Herstellung von Pech aus Teer und Teerölen von G. v. Wirkner (D. R. P. Nr. 158731) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Stoffe mit Schwefelsäure in der Menge von etwa 10 bis 100 Proz. vom Gewicht des Rohstoffes, bezogen auf Säure von 60° B., auf Temperaturen von etwa 180° und darüber erhitzt, bis die Schwefelsäure zersetzt ist und die flüchtigen Stoffe so weit abdestilliert sind, daß das sich hierbei bildende Pech die gewünschte Konsistenz hat.

Die synthetischen Naphthene und deren Derivate bespricht A. Mailke (Chemzg. 1905, 437). Wird nach Sabatier und Senderens über erhitztes, fein verteiltes Nickel ein aromatischer Kohlenwasserstoff, z. B. Benzol, Toluol, Xylol u. s. w., in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff geleitet, so bindet der Kohlenwasserstoff Wasserstoff, und zwar 6 Atome auf eine Molekel, so daß eine gesättigte Verbindung, ein Polymethylen, entsteht nach der Formel:



$$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12} \qquad C_6H_4\langle^{CH_3(1)}_{CH_3(2)} + 3H_2 = C_6H_{10}\langle^{CH_3(1)}_{CH_3(2)}.$$
$$C_6H_5CH_3 + 3H_2 = C_6H_{11}CH_3$$

Die Reaktion ist vollständig, und wenn Wasserstoff im Überschusse ist, so geht der gesamte aromatische Kohlenwasserstoff in einen gesättigten Kohlenwasserstoff über. Bei einer Temperatur, die zwischen 150° und 200° schwanken kann, wandelt sich Benzol beim Hinweggehen über Nickel in Gegenwart von Wasserstoff in das Hexamethylen oder Cyklohexan um. Toluol liefert in ähnlicher Weise durch Hydrogenisierung das Methylcyklohexan oder Methylhexamethylen $C_6H_{11}CH_3$, eine bei 100° siedende Flüssigkeit oder der Dichte $d^0_4 = 0,7859$. Mit den 3 Xylolen wurden erhalten:

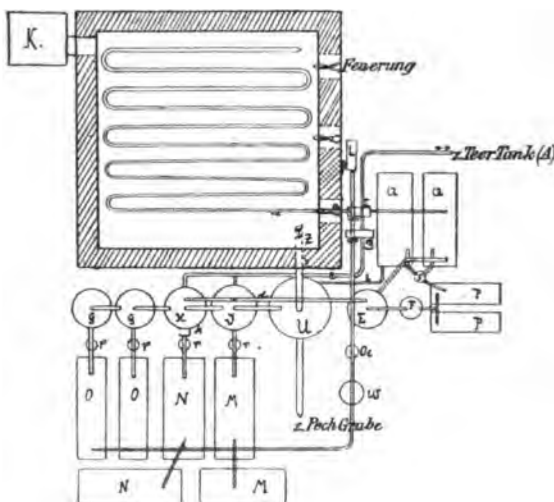
	Siedepunkt
o-Dimethylcyklohexan	126°
m- „	121°
p- „	120°
Mit dem Äthylbenzol das Äthylcyklohexan $C_6H_{11}C_2H_5$	130°
Mesitylen lieferte das Trimethylcyklohexan (1, 3, 5-)	137 bis 139°
Pseudocumol lieferte das Trimethylcyklohexan (1, 3, 4-)	143°
Propylbenzol lieferte das Propylcyklohexan	153°
Cymol lieferte das Propylmethylcyklohexan $C_6H_{10}\langle^{CH_3\,(1)}_{C_3H_7\,(4)}$	169°
Styrol $C_6H_5CH = CH_2$ lieferte das Äthylcyklohexan $C_6H_{11}CH_2CH_3$	—

Anilin-Toluidinöle aus russischer Naphtha, nach dem Verfahren von Nikiforoff hergestellt, untersuchte W. N. Ogloblin (Z. Farben. 1905, 179).

Ununterbrochene Destillation des Teers. O. Löw-Beer (Z. angew. 1905, 8) empfiehlt das verbesserte Verfahren von F. Lennard. Der kalte rohe Teer durchfließt, bevor er aus dem großen Teerreservoir *A* (Fig. 2) in die Pumpe *B* gelangt, ein Sieb, das

ihn von allen größeren Verunreinigungen befreit. Die Pumpe *B* drückt den Teer nun durch das Rohr *c* in die beiden Kondensatoren *H* und *J*, welche als Kreosotöl-, bez. als Anthracenölkondensator bezeichnet wird. Hier wird er so weit vorgewärmt, daß er das Ammoniakwasser und einen Teil der leichtesten Naphtha abgeben kann, zu welchem Zwecke der Teer nach dem Verlassen der Kondensatoren *H* und *J* durch das Rohr *d* nach dem sog. Teerskrubber *E* gedrückt wird. Dieser Skrubber besteht aus einer Kolonne, die mit Schamotteringen gefüllt ist, und ist auch mit einer durch überhitzten Dampf heizbaren Vorrichtung versehen. Zu Beginn des Prozesses, so lange nämlich die Kondensatoren *H* und *J* noch nicht in Tätigkeit sind, wird der Skrubber *E* durch die Heizvorrichtung angewärmt, um den ihn durchfließenden Teer vom Wasser zu befreien. Wenn die Destillation in vollem Gange ist, nimmt der Teer die notwendige Wärme in dem Kreosot- und Anthracenölkondensator auf. Der warme Teer rieselt im Teerskrubber über die ihm gebotene große Oberfläche und gibt alles Ammoniakwasser neben etwas leichtesten Ölen ab, welche im Kondensator *F* verdichtet werden und von da in die Reservoirs *P* fließen. Der so entwässerte warme Teer gelangt nun in die Heißteerreservoirs *Q*, wo er noch etwaige Destillate abgeben kann, die in dem Schlangenkühler *S* verdichtet werden und auch den Lagergefäßen *P* zufließen. — Aus den Reservoiren *Q* wird der stets noch warme Teer mittels der Pumpe *T* in die Destillationsvorrichtung gedrückt, die aus einer aus vielen Windungen zusammengesetzten gußeisernen Rohrschlange besteht, in der der Teer erhitzt wird. Diese befindet sich in einem Ofen, welcher eine vollständige Ausnutzung der Hitze ermöglicht, ohne daß dabei das Rohr mit freier Flamme in Berührung kommt. Die Windungen des Schlangenrohres sind in zwei übereinander liegenden Schichten gelagert. Der Teer tritt an der kühlsten Stelle in das Rohr ein, diese ist in dem oben gelegenen Teil bei *a*. Von hier aus durchströmt er die Windungen des Rohres, das bis zu seinem Austritt an der

Fig. 2.



heißesten Stelle des Ofens bei *x* einen gleichmäßigen Fall aufweist, der ungefähr 46 cm beträgt. Der Durchmesser des Rohres ist, gemäß dem sich stets vergrößernden Volumen des heißer werdenden Teers steigend angeordnet. Der erhitzte Teer, der den Ofen mit einer Temperatur von ungefähr 300° verläßt, gelangt in den sog. Pechskrubber *U*, wo er im Herabfließen über eine große Oberfläche einen auf ungefähr 300° überhitzten Dampfstrom trifft, der den Teer von allen flüchtigen Produkten befreit, so daß sich am Boden des Skrubbers nur hartes Pech ansammelt, dessen Härte man mit der Dampfzufuhr regeln kann. — Das Pech wird von hier aus wie gewöhnlich seinen Bestimmungen zugeführt. — Die dampfförmigen, mit Hilfe des Wasserdampfes ausgetriebenen Teerprodukte gelangen nun nach dem Kondensator *J*, wo das Anthracenöl verdichtet wird und in den Reservoirs *M* lagert. Die Destillationsprodukte, welche den Kondensator *J* verlassen, passieren den Kondensator *H*, wobei sich die Kresotöle verdichten, und nachdem sie noch den Warmwasserkühler *k* durchflossen haben, nach den Reservoirs *N* fließen. Diese beiden Kondensatoren werden durch den rohen Teer gekühlt, dessen kondensierende Wirkung man so genau regeln kann, daß man während Monaten Destillationsprodukte von immer demselben spez. Gewicht erhalten kann. — Die leichten Öle, welche jetzt den Kondensator *H* verlassen, werden in *G* verdichtet. Dies sind gewöhnliche, durch Wasser gekühlte Schlangenkühler. Die verflüssigten und abgekühlten Leichtöle werden in *O* gesammelt. Das ganze Destillationssystem ist unter einem Vakuum von ungefähr 55 cm am Zeigermanometer. Um einen Verlust an Ammoniak und leichten Destillationsprodukten zu vermeiden, wird zwischen die Vakuumpumpe *L* und die Reservoirs ein Wasser- und Ölturm eingestaltet *W. Oe.* — *p* sind Probenehmer, die selbsttätige Heber vorstellen, und ein Probenehmen gestatten, ohne das Vakuum zu zerstören. Die Feuerung des Ofens wird mit Ölbrennern besorgt; anderenfalls ist auch Generatorgasfeuerung zu empfehlen. Kohlenfeuerung läßt sich nicht anwenden, da das Regulieren und Konstanthalten der Temperatur unmöglich wäre. Das Feuer streicht von vorn, also von der Austrittstelle des Teers aus dem Ofen, unter der unteren Lage des Röhrensystems, nach hinten, von wo aus die Hitze zwischen den beiden Lagen der Rohrwindungen wieder nach vorn gelangt. Die von hier aus abziehende Hitze wird, bevor sie nach dem Kamin *K* geführt wird, noch zur Überhitzung des Dampfes benutzt. — Da, sobald mit dem Heizen des Ofens begonnen wird, auch sofort wasserfreier Teer durch das Schlangenrohr gedrückt werden muß, um ein Verkoken zu verhindern, so wird der Teer durch einige Zeit 10 bis 18 Stunden den Ofen verlassen, ohne die zur Bildung von hartem Pech notwendige Temperatur erreicht zu haben. Der heiße Teer, der den Pechskrubber während dieser Zeit verläßt, wird in das Heißteerreservoir durch das Rohr *e* zurückbefördert.

Teer und Teerdestillation. Nach Mallmann (Bitum. 1905, 132) kommt es nicht auf den Wassergehalt, sondern auf die Beschaffenheit des Teers an, um einen Teer als gut, mittel oder schlecht

zu bezeichnen. Es gibt Teere, die nur 1 bis 2 Proz. Wassergehalt haben, aber hierbei sich ganz schlecht destillieren und außerdem ein schlechtes Pech liefern. Die Teere, die als schlecht zu bezeichnen sind, haben gegenüber normalen Teeren von 10 bis 15 Proz. freiem Kohlenstoffgehalt einen solchen von 25 bis 30 Proz. Pech enthält 33 Proz. Kohlenstoff aus gutem und 45 Proz. aus schlechtem Teer. Während die guten Teere ein schön schwarz glänzendes Pech liefern, liefern die schlechten Teere ein Pech von mattem Aussehen. Wenn man versucht, aus Pech von guten Teeren einen sog. schwarzen Benzollack (Eisenlack) zu fabrizieren, erhält man einen schön schwarz glänzenden und den Glanz behaltenden Lack. Pech aus schlechten Teeren liefert einen matt oder bei sehr schlechten Teeren einen überhaupt nicht glänzenden Lack. Das Pech von guten Teeren ist leicht zu schmelzen, und so geschmolzenes Pech ist dünnflüssig, während Pech aus schlechtem Teer sehr schwer schmilzt und selbst bei stärkster Erhitzung nur ganz dickflüssig bleibt. Aus derartigem schlechten Teer läßt sich nie glashartes Pech erzielen, sondern das Pech ist stets weich, selbst wenn man noch so hoch abdestilliert hat. Den größten Nachteil hat man aber bei der Destillation von schlechtem Teer dadurch, daß die Blasenböden bei der Verarbeitung stark leiden infolge des reichlichen Koksansatzes. Während Blasenböden bei Verarbeitung von gutem Teer sehr lange halten, brennen solche bei schlechtem Teer sehr schnell durch. — Durch eine Untersuchung des Teers im Laboratorium lassen sich solche schlechte Teere von den guten sondern. Außerdem hat man eine Handhabe, beim Einkauf solchen guten Teeren den Vorzug zu geben, die einen hohen Pechgehalt haben. Es gibt Teere mit 50 bis 60 Proz. Pech, die schlecht sind, und solche mit 70 bis 80 Proz., die als gute, ja sogar sehr gute Teere angesprochen werden müssen, wie die in der Tabelle (S. 25) zusammengestellten Teeruntersuchungen zeigen. In bezug auf den Koksteer ist zu bemerken, daß allgemein ein Vorurteil gegen diesen Teer herrscht, das jedoch unbegründet ist. Dieses Vorurteil kommt daher, daß der Koksteer von einigen Seiten nach dem Gehalt an Benzol, Carbolineum, Pyridin, Naphthalin und Anthracen beurteilt wird, da dieser teilweise geringere Mengen und teilweise minderwertige Qualitäten obiger Produkte als wie Gasteer enthält. Der Koksteer destilliert sich ausgezeichnet, setzt bei der Destillation nur äußerst wenig Koks an und liefert ein schönes, glänzendes, leichtschmelzbares, dünnflüssiges Pech. Die Beurteilung auf Grund der in ihm enthaltenen Produkte, Benzol u. s. w., ist für die Pappenfabrikanten und kleineren Teerdestillationen falsch, da für diese Produkte heute ganz untergeordnete Preise erzielt werden und daher von den einzelnen eine Weiterverbreitung nicht lohnt. Gasteere enthalten 50 bis 80 Proz. Pech, bei Koksteer aus westfälischer Kohle dürften 50 bis 60 Proz. als Mittel anzusehen sein. Außerdem enthält Koksteer an 25 Proz. Kreosot und Anthracenöle inkl. Anthracenschlamm und 7 bis 10 Proz. Rohnaphthalin, während bei Gasteeren Naphthalin zu weit größeren Prozenten vorkommt. Rohnaphthalin ist aber für Dachpappen-

	Bezeichnung	Proz. Wasser	Proz. Leichtöl	Proz. Mittelöl	Proz. Schweröl	Proz. Anthracenöl	Proz. Destillat.-Verlust	Proz. Pech	Bemerkungen
40 bis 50 Proz. Pech	Glasteer	2,79	5,58	13,51	8,70	21,12	0,49	47,81	gut
	"	8,97	15,87	17,38	2,63	13,12	0,17	42,41	sehr gut
	"	7,67	11,51	12,38	4,49	12,54	2,70	48,76	gut
	"	27,56	10,49	5,18	3,15	4,65	5,11	48,83	ganz schlecht
	"	6,60	1,19	8,68	11,31	23,49	0,56	47,92	gut
	"	6,5	2,5	10,0	8,0	20,5	1,30	46,20	"
50 bis 60 Proz. Pech	"	9,05	4,52	4,64	3,50	12,31	6,77	59,21	sehr schlecht
	"	7,42	9,88	12,21	4,36	11,14	0,97	54,02	gut
	"	13,34	7,62	8,45	2,84	11,92	0,51	55,32	sehr gut
	"	2,03	5,85	13,63	5,13	15,80	0,47	57,09	" "
	"	4,11	6,46	12,72	4,69	12,55	0,20	59,27	" "
	"	9,88	7,47	9,38	4,07	14,69	0,50	54,01	" "
	"	2,74	6,40	12,25	4,57	14,87	0,33	58,84	" "
	"	1,87	2,50	13,87	7,37	16,13	0,35	57,91	" "
	"	2,30	4,86	13,40	5,22	16,11	0,11	58,00	" "
	"	7,54	10,05	7,24	5,08	7,74	4,66	57,74	schlecht
	"	0,69	9,50	12,87	5,32	17,99	0,14	58,69	ausgezeichnet
60 bis 70 Proz. Pech	"	4,14	5,52	8,84	4,05	12,78	0,49	64,40	sehr gut
	"	4,53	4,53	8,78	4,11	13,52	0,13	66,93	schlecht
	"	2,48	6,83	11,08	6,59	10,05	1,52	61,50	sehr gut
	"	1,20	3,01	11,02	5,24	16,02	0,55	62,96	" "
	"	1,38	3,68	14,79	5,71	13,03	0,67	60,74	" "
	"	3,92	1,62	5,71	4,09	14,95	0,64	69,07	schlecht
	"	3,72	4,77	9,82	4,74	14,38	0,10	62,47	sehr gut
	"	3,86	3,86	7,68	3,75	11,57	0,15	69,13	gut
	"	4,16	8,33	4,21	16,41	4,16	0,52	62,21	sehr gut
	"	4,26	5,85	13,36	2,34	11,71	0,96	61,52	sehr schlecht
	"	5,01	5,51	10,22	4,16	5,51	1,10	68,49	sehr gut
	"	9,94	3,86	2,76	5,63	9,61	2,18	66,02	schlecht
	"	2,67	4,02	5,16	5,82	13,73	0,68	67,92	sehr schlecht
	"	2,28	3,26	8,56	3,85	14,24	0,88	66,93	" "
	"	2,34	5,38	9,69	4,96	12,51	0,77	64,35	sehr gut
	"	4,96	6,61	10,52	4,29	12,36	0,68	60,58	schlecht
	"	10,26	6,31	5,60	3,08	9,94	0,17	64,64	"
	"	3,68	3,89	12,31	3,90	14,52	1,04	60,66	gut

	Bezeichnung	Proz. Wasser	Proz. Leichtöl	Proz. Mittelöl	Proz. Schweröl	Proz. Anthracenöl	Proz. Destillat.-Verlust	Proz. Pech	Bemerkungen
60 bis 70 Proz. Pech	Glasteer	3,71	5,40	11,70	6,28	12,84	0,07	60,00	sehr gut
	"	4,44	5,93	5,86	4,44	10,45	0,42	68,46	schlecht
	"	2,95	2,55	5,78	6,29	16,53	0,98	64,92	sehr schlecht
	"	0,89	2,04	9,89	6,43	20,45	0,18	60,12	sehr gut
	"	7,29	3,50	15,12	5,77	2,51	2,00	63,81	gut
	"	7,46	3,52	10,81	8,34	4,76	3,09	62,04	sehr gut
	"	3,36	3,18	4,91	9,35	11,83	2,89	66,09	gut
	"	3,53	4,04	8,49	5,80	15,5	1,28	62,53	sehr gut
	"	8,41	3,19	6,20	4,51	11,04	0,11	66,60	sehr schlecht
70 bis 80 Proz. Pech	"	5,70	1,03	2,64	6,30	3,80	0,96	79,57	" "
	"	2,51	2,51	5,53	5,31	9,58	3,91	70,65	schlecht
	"	3,26	2,17	5,83	3,77	13,07	1,72	70,18	sehr schlecht
	"	3,32	3,87	11,02	2,71	7,47	0,86	70,75	gut
	"	5,73	5,18	8,14	3,05	6,49	0,74	70,67	ganz schlecht
	"	2,12	4,25	8,52	4,89	6,31	0,90	72,91	sehr schlecht
	"	1,96	3,65	8,14	5,50	4,94	0,17	75,54	schlecht
	"	4,83	2,71	10,26	4,71	—	1,02	76,47	ganz schlecht
	"	6,80	2,25	3,98	3,24	10,41	0,50	72,88	schlecht
	"	4,62	2,10	2,31	4,45	7,77	2,66	76,09	ganz schlecht
	"	4,34	2,32	5,62	4,69	8,11	0,48	74,44	schlecht
	"	3,36	4,46	7,48	5,28	8,91	0,55	70,00	sehr gut
	"	3,60	1,02	8,54	5,66	6,17	0,37	74,64	gut
	"	1,69	2,19	3,37	4,35	14,14	0,78	73,48	"
	"	3,12	1,71	5,30	3,85	5,49	1,88	78,65	"
80 bis 90 Proz. Pech	"	3,96	0,98	4,62	2,11	7,63	0,68	80,02	schlecht
	"	2,97	2,38	3,69	4,77	4,64	0,48	81,07	"
	"	4,78	0,59	4,84	1,67	3,11	0,86	84,15	"
	"	3,19	0,96	3,96	4,28	4,99	1,76	80,86	"
	"	5,29	1,20	4,47	1,87	3,82	0,79	82,56	"
	"	3,39	0,56	3,79	2,55	1,30	0,83	87,58	"
	"	3,54	1,18	7,61	3,09	4,24	3,09	80,06	"
	Kokstoer	6,6	2,3	10,2	8,0	26,7	0,28	45,11	gut
	"	3,2	0,8	5,00	8,4	22,7	1,3	58,6	"
	"	3,4	4,1	10,7	8,6	19,0	1,6	55,4	"
	"	3,7	3,2	10,5	7,4	16,8	0,20	57,2	"

fabriken und kleinere Teerdestillationen bei weitem schlechter zu verwerten als die Teeröle.

Explosionen beim Transport von Teerölen mittels Luftdruck bespricht Klocke (Chemzg. 1905, 725). In letzter Zeit sind 3 Explosionen eingetreten beim Fortdrücken abgetriebener, noch heißer Waschöle, welche zur Gewinnung von Benzol aus Koksofengasen gedient hatten, und eine beim Drücken von angewärmtem Leichtöl. In allen Fällen war zum Fortbewegen der Öle ein Luftdruck von 2 bis 4 At. verwendet worden. Versuche zeigten, daß selbst diejenigen Öle, welche im kalten Zustande nur einen geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff aufweisen, durch wiederholte Erwärmung eine fortgesetzte Anreicherung an Schwefelwasserstoff erfahren können und deshalb wohl geeignet sind, mit Eisenhydroxyd (Rost) Schwefeleisen (Eisenpolysulfide oder allgemein schwefelhaltige Eisenverbindungen) zu bilden. Durch Versuche von Rasch ist festgestellt, daß ein aus Teerölkesseln gesammeltes Schwefeleisen im Luftstrom eine Entzündungstemperatur von 110 bis 120° zeigte. Dieses genügt, um die Explosionen zu erklären. Glüherscheinungen an Auffangegefäßen während der Destillation sind durch Ausströmen warmer Luft aus undichten Meßpfropfen, sowie in Retorten, beim Öffnen der Mannlochdeckel, wiederholt beobachtet, und an diesen Stellen konnte dann auch stets Schwefeleisen nachgewiesen werden. Es sind daher bereits viele Fabriken dazu übergegangen, die zum Transport der Teeröle bisher benutzte komprimierte Luft zu beseitigen. Ein Ersatz von reiner Preßluft durch eine solche mit einem Mindestgehalt von 12 bis 13 Proz. Kohlensäure (Rauchgase, natürlich kalt) oder durch Dampf oder die Bewegung der Öle durch Plunger-Pumpen zu bewerkstelligen, muß daher angelegentlichst empfohlen werden.

Zur Bestimmung von Phenol empfiehlt S. J. Lloyd (J. Amer. 27, 16) folgende Lösungen: $^1/_{50}$-n. Thiosulfat- und Jodlösung, Stärkelösung, Salzsäure D. 1,2, Jodkaliumlösung — 17 g Jodkalium in 100 cc Wasser-, Hypobromitlösung — 9 cc Brom und 28 g Kalihydrat in 2 *l* gelöst; der Wirkungswert der Hypobromitlösung muß durch Zusatz von Jodkalium, Ansäuern und Titrieren mit Thiosulfat bestimmt werden. Die Phenollösung bringt man in eine Stöpselflasche und fügt so viel Salzsäure hinzu, daß deren Menge etwa $^1/_8$ bis $^1/_4$ von dem Volumen der Phenollösung und der hinzuzusetzenden Hypobromitlösung beträgt. Dann läßt man unter Schütteln aus einer Bürette die Bromlösung einfließen, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt bleibt, gibt noch 10 bis 20 Proz. Überschuß an Bromlauge hinzu und schüttelt gut. Darauf gibt man einen Überschuß von Jodkalium hinzu, verdünnt mit Wasser, setzt 10 cc Chloroform hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Das Verdünnen mit Wasser ist notwendig, um eine Einwirkung der Säure auf das Jodkalium und das Thiosulfat zu vermeiden; man wendet etwa 10 cc Wasser auf je 1 cc zugesetzter Säure an.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Pech beschreibt ausführlich M. Wendriner (Z. angew. 1905, 622); er empfiehlt eine Abänderung des Verfahrens von Krämer und Sarnow (J. 1903, II, 22).

Zur Reinigung von Rohanthracen behandeln V. Vesely und E. Votocek (D. R. P. Nr. 164 508) eine Lösung des Rohanthracens in einem mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mischbaren Lösungsmittel mit konzentrierter Schwefelsäure, trennen hierauf die Schwefelsäure von der Lösung und scheiden das Anthracen aus der Lösung ab. 100 T. Rohanthracen von 35 Proz. Reingehalt werden z. B. in 300 T. siedender Solventnaphtha gelöst, mit 100 T. konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Erwärmen 3 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt, worauf man kurze Zeit stehen läßt. Die unten abgesetzte Schwefelsäureschicht wird abgelassen, die warme Lösung zur Entfernung der noch darin enthaltenen Spuren von Schwefelsäure mit einer kleinen Menge Calciumcarbonat durchgeschüttelt, heiß filtriert und auskristallisieren gelassen. Oder man entzieht die Spuren von Schwefelsäure erst dem auskristallisierten und abgepreßten Produkte durch Auskochen in Sodalösung oder dergl.

Zur Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen lassen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158 609) auf die Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Säuren die Oxyde der Ceritmetalle oder Cerisalze einwirken. In einem mit Rührwerk und Rückflußkühlung versehenen Kolben befinden sich 1 *l* 60proz. Schwefelsäure und 30 g Toluol. Man erwärmt auf etwa 60° und trägt bei dieser Temperatur 200 g 67proz. Cerdioxyd in kleinen Portionen und unter Rühren ein. Sobald alles Cerdioxyd eingetragen ist, steigert man die Temperatur bis etwa 90°. Die Reaktion ist beendigt, wenn die braunen Ceritoxyde sich in weißes Sulfat verwandelt haben. Hierauf treibt man mit Wasserdampf die gebildeten Oxydationsprodukte und das noch unveränderte Toluol über. Durch fraktionierte Destillation läßt sich das Toluol von dem gebildeten Benzaldehyd trennen. Die Ausbeute beträgt etwa 33 Proz. des angewendeten Toluols. In kleinen Mengen erhält man noch Tolylphenylmethan und Anthrachinon. Ganz analog verläuft die Darstellung des Tolylaldehyds aus m-Xylol. — Eine Lösung, welche in etwa 4 *l* 20proz. Schwefelsäure 200 g Cerisulfat enthält, wird auf 60° erwärmt. Hierauf trägt man unter kräftigem Umrühren langsam 17 g Anthracen ein und steigert die Temperatur bis etwa 95°. In kurzer Zeit ist das Anthracen in Anthrachinon verwandelt und die Cerlösung ist farblos geworden. Das Anthrachinon wird abfiltriert und gewaschen und ist dann sofort für die weitere Verwendung geeignet. — In 1,5 *l* einer sauren Cerisulfatlösung, die 15 bis 20 Proz. freie Schwefelsäure und 5 Proz. Cerisulfat enthält, rührt man 20 g fein gepulvertes Naphthalin ein und erwärmt auf 45 bis 60°. Sobald alles Cerisalz verbraucht ist, filtriert man den gelb gefärbten kristallinischen Niederschlag ab, der neben etwas unverändertem Naphthalin und geringen Mengen Phthalsäure

aus Naphtochinon besteht. — Die Ausbeute an Phthalsäure wird erheblich gesteigert, wenn man die Menge des Cerisulfats entsprechend dem höheren Sauerstoffbedarf vermehrt und z. B. im obigen Beispiel 3 *l* der erwähnten Lösung verwendet. Die Ausführung ist im übrigen dieselbe wie oben angegeben. Die Konzentration der Cerisalzlösung kann innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken. — Viel energischer verläuft die Reaktion, wenn man in den erwähnten Beispielen Schwefelsäure höherer Konzentration anwendet. Trägt man z. B. in eine Suspension von Anthracen in konzentrierter Schwefelsäure Cerdioxyd oder Cerisulfat ein, so tritt schon bei etwa 25° energische Reaktion ein. Die Masse färbt sich unter starker Selbsterhitzung dunkel und verkohlt schließlich, wobei Ströme von schwefliger Säure entweichen. Durch Abänderung in der Konzentration der Säure sowie durch entsprechende Temperaturregulierung kann man die Reaktion beliebig mäßigen. — In den genannten Beispielen kann man an Stelle des Cerisulfats auch andere Cerisalze, z. B. Cerinitrat, Ceriammonnitrat u. s. w. verwenden.

Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure aus 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und Alkalisulfiten der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 165 613) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die alkoholische bez. wässerig-alkoholische Lösung des Aldehyds in Gegenwart von suspendiertem Alkalisulfit erhitzt. — Eine etwa 40prozentige Bisulfitlösung, welche 104 k Bisulfit enthält, wird durch Natronlauge eben neutralisiert. Diese Lösung wird in das doppelte Volum von Alkohol einfließen gelassen, so daß sich das Natriumsulfit ausscheidet. Hierzu bringt man 185 k 5 Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und kocht etwa 24 Stunden am Rückflußkühler. Man filtriert, destilliert den Alkohol ab und erhält so eine Lösung der gewünschten Nitro-Aldehyd-Sulfosäure, aus welcher das Natriumsalz beim Erkalten in gelben Kristallen sich ausscheidet.

Beim Chlorieren mit Sulfurylchlorid entweichen nach A. Wohl (D. R. P. Nr. 160 102) gasförmig schweflige Säure und Salzsäure, die auch bei sorgfältigster Kühlung einen hohen Gehalt an Sulfurylchlorid mit sich führen, so daß z. B. beim Chlorieren von überschüssigem Toluol (2 Mol.) mit Sulfurylchlorid (1 Mol.) die unmittelbare Ausbeute auf letzteres berechnet nur etwa 60 Proz. der Theorie beträgt. Das entweichende Gasgemisch läßt sich aber in vorteilhafter Weise wiederum in Sulfurylchlorid überführen, wenn man es in rauchende Schwefelsäure einleitet. Dabei geht sowohl die Salzsäure als mitgerissenes Sulfurylchlorid in Chlorsulfonsäure über und letztere kann bekanntermaßen leicht in Sulfurylchlorid verwandelt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 162 394) wird die rauchende Schwefelsäure als Absorptionsmittel ersetzt durch dasjenige Produkt, welches chloriert werden soll. Die z. B. mit Toluol beschickte Vorlage wird entsprechend kalt gehalten; das Toluol wird benutzt, so lange es den Gasen praktisch vollständig den Gehalt an Chlorierungsmittel entzieht

und dann für eine folgende Operation zur Darstellung des Benzylchlorids verwendet. Es können zweckmäßig auch mehrere mit Toluol beschickte Vorlagen benutzt werden, derart, daß die einzelnen Gefäße nach dem Gegenstromprinzip zur Wirkung kommen.

Verfahren zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 157 859) besteht darin, daß man die Arylsulfamide mit verdünnter wässeriger Salpetersäure in der Wärme behandelt. — 26,1 k p-Tolylsulfo-o-toluididsulfamid werden fein gepulvert und mit 2 hl Wasser und 42 k Salpetersäure von 22,5° Bé. unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei zerfallen die ursprünglichen weißen Kristalle nach und nach in kleine gelbliche Flocken der Nitroverbindung. Die Dauer der Operation ist abhängig von der gewählten Temperatur. Wird bei mittlerer Temperatur gearbeitet, so erfordert die Reaktion längere Zeit, während sie bei Siedetemperatur in etwa 6 bis 8 Stunden beendet ist. Der erhaltene Niederschlag wird alsdann durch Absaugen bez. Abpressen von den Mutterlaugen getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das bekannte p-Nitro-o-toluidin-p-sulfamid vom Schmelzpunkt 173 bis 175°. — 263 k o-Phenylsulfo-o-anisidid werden mit 22 hl Wasser und 150 k konzentrierter Salpetersäure von 40 bis 41° Bé. übergossen und mehrere Stunden auf dem Dampfbade unter Rühren erwärmt. Die Kristalle färben sich bald gelb und verwandeln sich unter vorhergehendem Schmelzen allmählich in die gelben Flöckchen des p-Nitroderivates. Die Umwandlung ist beendet, wenn eine Probe nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt 181° zeigt. Aus Alkohol kristallisiert das Nitroderivat in gelben glänzenden Blättchen. — 27,3 k p-Tolylsulfo-o-äthylanilid werden mit 150 *l* Wasser vermischt und nach Zusatz von 20,4 k konzentrierter Salpetersäure von 40° Bé. auf dem Dampfbade unter Rühren etwa 8 Stunden erhitzt. Das Sulfamid schmilzt und färbt sich gelb; wenn die Färbung des Öles nicht mehr zunimmt, läßt man erkalten, wobei das Öl erstarrt. Die aus Alkohol ungelöste Nitroverbindung kristallisiert in fast weißen Prismen und schmilzt bei 107°. — In ähnlicher Weise verfährt man bei der Nitrierung anderer Arylsulfarylide, wie z. B. derjenigen des Anilins, p-Xylidins, o-Chloranilins, α-Naphtylamins u. s. w. In sämtlichen Fällen entstehen dabei die in Parastellung zur Amidogruppe nitrierten Derivate.

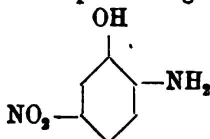
Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 163 516) wurde gefunden, daß die Nitrierung aromatischer Arylsulfamide mit verdünnter wässeriger Salpetersäure auch in der Weise ausgeführt werden kann, daß man dem Nitriergemisch ein geeignetes Lösungsmittel für die zu nitrierende Substanz, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Benzol u. s. w., zufügt. — 26,1 k p-Tolylsulfo-o-toluidid werden in 32 k Äthylalkohol gelöst; nach Zusatz von 40 k Salpetersäure von 22,5° Bé. wird am Rückflußkühler 12 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das entstehende, in Alkohol schwer lösliche Nitroprodukt scheidet sich in fast weißen Kristallen aus;

wenn die Umsetzung beendet ist, erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Kristallbrei. Durch Abfiltrieren entfernt man die Mutterlaugen und erhält so ein bei 175° schmelzendes p-Nitroderivat. — 24,7 k p-Tolylsulfo-o-anilid werden in der gleichen Menge Benzol gelöst; die Lösung wird unter kräftigem Durchrühren zusammen mit 40 k Salpetersäure von 22° Bé. etwa 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In dem Maße des Fortschreitens der Umsetzung scheidet sich das entstandene Nitroprodukt, welches in Benzol schwer löslich ist, in gelben Kristallen ab; durch Absaugen nach beendeter Nitrierung isoliert man den erhaltenen Nitrokörper, welcher bei 191° schmilzt. — 27,7 k p-Tolylsulfo-o-anisidid werden in 90 k Eisessig unter Erwärmen gelöst, mit 63 k verdünnter Salpetersäure von 22,5° Bé. versetzt und etwa 5 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei reichliche Abscheidung gelber Kristalle eintritt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dicken Kristallbrei, welcher abgesaugt, gewaschen und getrocknet wird.

Verfahren zur Darstellung von o-Nitroderivaten p-substituierter aromatischer Aryl- und Alkarylsulfamide der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 164 130) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen mit verdünnter Salpetersäure mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels erwärmt. 281,5 k p-Tolylsulfo-p-chloranilid werden mit einer Mischung von 10 hl Wasser und 422 k Salpetersäure von 22,5° Bé. auf dem Dampfbade langsam angewärmt und 3 Stunden lang unter gutem Rühren auf etwa 95° erhitzt. Das Sulfamid schmilzt anfänglich, wird gelber, um allmählich zu Bröckchen zu erstarren. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und ausgewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert zeigt das o-Nitro-p-chlor-p-tolylsulfoanilid den Schmelzpunkt 110°. — 291 k p-Tolylsulfo-p-phenetidid werden mit 800 k Alkohol und 660 k Salpetersäure von 22,5° Bé. am Rückflußkühler auf dem Dampfbade zum Sieden erhitzt. Schon während der Nitrierung scheiden sich gelbe Kristalle des o-Nitroderivates ab. Nach 10 Stunden ist die Reaktion beendet, und beim Erkalten scheidet sich der Nitrokörper in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 98° aus. — 24,7 k Phenylsulfo-p-toluidid werden mit 60 k Wasser und 42 k verdünnter Salpetersäure (1,18 spez. G.) übergossen und unter Rühren auf dem Dampfbade erwärmt. Das Sulfamid schmilzt und färbt sich tiefgelb. Nach etwa 3 Stunden erstarrt das gelbe Öl beim Erkalten zu einer festen Kristallkruste, die abgesaugt, gepulvert und ausgewaschen wird. Aus Alkohol kristallisiert das entstandene 3-Nitro-4-phenylsulfo-p-toluidid in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 89°. 27,3 k Phenylsulfo-2-naphtylamin werden am Rückflußkühler mit 140 k Äthylalkohol und 47 k verdünnter Salpetersäure (1,18 spez. G.) gekocht. Schon nach etwa $^1/_2$ Stunde beginnt das entstandene Nitroderivat sich in gelben Kristallen abzuscheiden. Nach fünfstündigem Sieden erstarrt beim Erkalten alles zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und getrocknet wird. Das 1-Nitro-2-phenylsulfonaphtylamin schmilzt bei 156°. — In entsprechender Weise werden bei anderen aromatischen Arylsulf-

amiden ebenfalls die Orthonitroderivate erhalten, z. B. beim Äthyl-p-toluidin. — Die als Ausgangsmaterial dienenden Arylsulfamide werden durch Behandlung der p-substituierten primären oder sekundären aromatischen Basen mit Benzolsulfo- oder p-Toluolsulfochlorid unter Zusatz von Alkalicarbonat oder Ätzalkali dargestellt.

Darstellung von Nitroamidophenol. Dieselbe Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 165 650) hat gefunden, daß das Nitroamidophenol folgender Konstitution:



leicht und in sehr guter Ausbeute erhalten werden kann durch Nitrierung des Äthenyl-o-amidophenols. 42 T. Äthenyl-o-amidophenol werden in 100 T. Schwefelsäuremonohydrat gelöst; zu der auf 0° abgekühlten Lösung gibt man ein kalt gehaltenes Gemisch von 35 T. Salpetersäure von 40° Bé. und 35 T. Schwefelsäuremonohydrat und hält die Temperatur während der Nitrierung bei etwa 5°. Nach beendetem Eintragen der Nitriersäure läßt man noch etwa 2 Stunden rühren und gießt dann in Eiswasser, wobei sich das Nitroäthenylamidophenol ausscheidet; man trennt dieses durch Filtration von den Mutterlaugen, wäscht mit Wasser nach, preßt ab und erwärmt dann die Preßkuchen mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure von 20° Bé. auf dem Wasserbad, bis völlige Lösung eingetreten ist. Durch Neutralisieren der Salzsäure mit Soda oder Kreide wird das 5-Nitro-2-amidophenol ausgefällt, das bisher nur von dem Diacetyl-o-amidophenol ausgehend dargestellt wurde. Das 5-Nitro-2-amidophenol soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Reinigung von o-Nitrotoluol der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158 219) besteht darin, daß man das technische o-Nitrotoluol bei einer zwischen — 4° und — 10° liegenden Temperatur teilweise kristallisieren läßt und die ausgeschiedenen Kristalle von der Mutterlauge trennt. — In den Gefrierzellen einer Eismaschine, deren Kühlflüssigkeit zwischen — 5° und — 10° gehalten wird, bringt man technisches o-Nitrotoluol mit einem Gehalt von $^1/_2$ bis 3 Proz. m-Nitrotoluol etwa zur Hälfte zum Erstarren; die erhaltenen Kristalle werden auf einer Centrifuge, die sich in einem auf — 4° abgekühlten Raum befindet, von dem flüssig gebliebenen Teil befreit; sie bestehen aus reinem o-Nitrotoluol, die geringen Mengen m- und p-Nitrotoluol, die sich in dem angewendeten o-Nitrotoluol befanden, haben sich in der Mutterlauge angereichert. Diese Mutterlauge wird wieder in üblicher Weise auf technisch reines o-Nitrotoluol verarbeitet, woraus durch Abkühlen weitere Mengen von kristallisiertem o-Nitrotoluol erhalten werden. — Die Erscheinung, daß o-Nitrotoluol zwei Erstarrungspunkte besitzt, muß wohl so erklärt werden, daß das o-Nitrotoluol in

zwei verschiedenen Formen von verschiedenem Schmelzpunkt zu kristallisieren vermag.

Zur Darstellung von Nitrochlorkresol werden nach F. Raschig (D. R. P. Nr. 160304) 100 k o-Kresol mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäuremonohydrat gemischt, worauf man einige Stunden auf etwa 100° erhitzt. Zu der entstandenen Parasulfosäure $C_6H_3 . \overset{(1)}{OH} . \overset{(2)}{CH_3} . \overset{(4)}{SO_3H}$ werden 8 hl Wasser gegeben, worauf man langsam Chlor einleitet, bis die Gewichtszunahme 70 k beträgt. Neben wenig Dichlor-o-kresol, das ausfällt, entsteht hierbei vorwiegend o-Chlor-o-kresol-p-sulfosäure $C_6H_2 . \overset{(1)}{OH} . \overset{(2)}{CH_3} . \overset{(4)}{SO_3H} . \overset{(6)}{Cl}$. Diese Säure wird aus der Reaktionsflüssigkeit am besten durch Sättigen mit Salzsäuregas unter Abkühlung isoliert. Sie kristallisiert in farblosen, nicht hygroskopischen Blättchen mit $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser. Beim Trocknen über 100° zersetzt sie sich teilweise in o-Chlor-o-kresol und Schwefelsäure. Eine wässerige Lösung 1:100 wird von Eisenchlorid blau gefärbt. Die von dem mitgebildeten Dichlor-o-kresol abfiltrierte Lösung wird unter Umrühren mit 80 k Natronsalpeter versetzt, wobei eine heftige Reaktion eintritt; die Temperatur steigt bis zum Sieden, und es erfolgt die Ausscheidung des p-Nitro-o-chlor-o-kresols


$$(OH : CH_3 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6)$$

in Form einer beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit. — Das p-Nitro-o-chlor-o-kresol ist, obwohl ein Abkömmling des p-Nitrophenols, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, weshalb es durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden kann. Es kristallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 123°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwerer in Ligroin, wenig in Wasser. Das Natriumsalz bildet feine gelbe Nadeln, die in überschüssigem Alkali schwer löslich sind. — Die Verbindung soll zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen dienen.

Die Reaktionskinetik der Nitrierung untersuchte H. Martinson (Z. physik. 50, 385). Darnach vergrößert eine Methylgruppe, die ein Wasserstoffatom in der Nitrobenzolmolekel vertritt, die Geschwindigkeit der Reaktion. Eine Carboxylgruppe vermindert die Geschwindigkeit stark, die Größe des Einflusses hängt von den Ortsverhältnissen ab. Wird ihr saurer Charakter durch Esterifizierung geschwächt, so wird ihr Einfluß verkleinert. Eine Nitrogruppe in der Molekel vermindert die Schnelligkeit noch stärker als die Carboxylgruppe. Ein Zusatz von salpetriger Säure übt auf die Nitrierungsgeschwindigkeit von Nitrobenzol in Schwefelsäure keinen Einfluß aus. Die Nitrierung von Phenol in wässeriger Lösung ist eine autokatalytische Reaktion, wobei die Geschwindigkeit mit steigender Säurekonzentration wächst, mit steigender Phenolkonzentration abnimmt. Die salpetrige Säure ist ein starker positiver Katalysator. Da während der Nitrierung salpetrige Säure gebildet wird, scheint sie die Autokatalyse hervorzurufen. In der Tat laufen Nitrierungsgeschwindigkeit und die

Geschwindigkeit, mit der salpetrige Säure gebildet wird, parallel. Wird das Auftreten der salpetrigen Säure verhindert, so wird, wenigstens bei schwachen Salpetersäurekonzentrationen die Nitrierung verhindert. Der Zusatz von Stoffen, die mit Salpetersäure ein Ion gemeinsam haben, vergrößert die Nitrierungsgeschwindigkeit, so vor allem Schwefelsäure und Kaliumnitrat, weniger intensiv auch Natrium- und Strontiumnitrat.

Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen von H. Bucherer (D. R. P. Nr. 157 710) besteht darin, daß man solche sauer reagierenden Verbindungen bez. Abkömmlinge von aromatischen Aminen, welche imstande sind, mit cyanwasserstoffsauren Salzen unter Freimachung von Blausäure und gleichzeitigem Verlust ihrer sauren Reaktion zu reagieren, mit molekularen Mengen der Cyanide bei Gegenwart eines solchen indifferenten Lösungsmittels zusammenbringt, welches für die Cyanide kein oder nur ein geringes Lösungsvermögen besitzt, und daß man alsdann das erhaltene Gemisch zur Herbeiführung der Kondensation mit dem entsprechenden Aldehyd oder Keton, gleichfalls in molekularem Verhältnis, vermischt. — 26 g Anilinchlorhydrat, 14 g Cyankalium, etwa 98proz., werden, fein gepulvert, in etwa 50 g Äther eingetragen. Dazu gibt man in einer Portion 12 g Aceton. Überläßt man diese Mischung sich selbst, so tritt die Nitrilbildung nur sehr langsam ein. Auffallenderweise wird sie aber durch Zugabe ganz geringer Mengen Wasser (etwa 2 cc) erheblich beschleunigt. Das Reaktionsprodukt kristallisiert nach längerem Stehen bisweilen freiwillig aus der ätherischen Lösung aus. Es bildet alsdann dicke Prismen vom Schmelzpunkte 93° und ist somit identisch mit dem von Tiemann (Ber. 15, 2040) dargestellten Nitril. — Wendet man an Stelle des Äthers Ligroin an, so tritt die Kondensation auch ohne Zugabe geringer Mengen Wasser ein und gibt sich nach kurzer Zeit durch eine merkliche Erwärmuug der Lösung zu erkennen. Alsbald beginnt auch die Ausscheidung des in Ligroin schwer löslichen Nitrils. Wenn eine weitere Zunahme der Abscheidung nicht zu bemerken ist, wird das Reaktionsprodukt in üblicher Weise isoliert. Es besitzt gleichfalls den Schmelzpunkt 93°. — 130 g Anilinchlorhydrat, 70 g Cyankalium, etwa 98proz., werden fein gepulvert eingetragen in 250 cc Benzol. Dazu gibt man 108 g Benzaldehyd. Auch hier tritt die Reaktion alsbald ein. Man läßt die Temperatur nicht über 50° steigen und sorgt, insbesondere bei der Verarbeitung großer Mengen, für Kühlung. Man läßt noch einige Zeit bis zur Beendigung der Reaktion stehen.

Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen der allgemeinen Formel $R . NH . CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{R_1}{CN}$ (in welcher R ein Aryl, R_1 ein Aryl oder Wasserstoff bedeutet), mit Ausnahme des ω-Cyanmethylanilins und von dessen Derivaten, von H. Bucherer (D. R. P. Nr. 157 840) besteht darin, daß man die Bisulfitanlagerungsprodukte der sog. Schiffschen Basen von der allgemeinen Formel $RN = CHR_1 . NaHSO_3$

mit wässerigen Lösungen blausaurer Salze in molekularem Verhältnis behandelt. — 25,9 g der dem Anhydroformaldehyd-β-Naphtylamin entsprechenden Bisulfitverbindung (= methyl-β-naphtylamin-ω-sulforsaures Natrium) werden mit etwa 250 cc Wasser versetzt. Man erwärmt bis zur Lösung des Natriumsalzes und fügt hinzu 7 g Cyankalium, 95proz., gelöst in Wasser. Es beginnt alsbald die Ausscheidung eines beim Abkühlen erstarrenden Öles. Die Operation wird fortgesetzt, bis bei weiterem Erwärmen eine Zunahme an Öl nicht mehr stattfindet. Man trennt das in Wasser unlösliche Reaktionsprodukt von der wässerigen Salzlösung und kristallisiert zur Reinigung aus mäßig verdünntem Alkohol um. Der Schmelzpunkt wurde bei etwa 105° gefunden. — 28,5 g der Verbindung $C_6H_5.N = CH.C_6H_5.NaHSO_3$ werden bei etwa 50° gelöst bez. suspendiert in etwa 100 cc Wasser. Man fügt hinzu 7 g Cyankalium, 95 proz., gelöst in Wasser. Es findet sofort die Ausscheidung eines Öles statt, welches nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt und sich gereinigt als identisch mit dem bei 85° schmelzenden Nitril $C_6H_5 . NH . CH{<}^{CN}_{C_6H_5}$ erweist. Ersetzt man das zur Erzeugung der Bisulfitverbindung benutzte Anilin durch die äquivalente Menge β-Naphtylamin, so erhält man auf analogem Wege das entsprechende β-Naphtylaminderivat. — Die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Nitrile sollen als Zwischenprodukt für die Darstellung der entsprechenden Amide, Säuren, Ester u. dgl. dienen.

Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen der allgemeinen Formel $R.NH.CH{<}^{R^1}_{CN}$, in welcher R ein Aryl, R_1 ein Aryl oder Wasserstoff bedeutet, von H. Bucherer (D. R. P. Nr. 157 909) besteht darin, daß man, unter Umgehung der Schiffschen Basen, durch Kondensation äquimolekularer Mengen eines Aldehyds, eines Bisulfits (bez. schwefliger Säure) und eines aromatischen Amins wässerige Lösungen herstellt, die durch unmittelbare Weiterbehandlung mit Cyankalium bez. anderen blausauren Salzen in Nitrile übergeführt werden. — Man stellt z. B. zunächst durch Vermischung von 75 g Formaldehyd 40proz. mit 260 g Bisulfitlösung 40proz. und kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade eine Lösung von Formaldehydbisulfit dar; dazu fügt man 93 g Anilin und erhitzt kurze Zeit weiter auf etwa 90° unter Umrühren. Nach einigen Minuten verschwindet sämtliches Anilin, und damit ist die Bildung des methylanilin-ω sulfosauren Natriums vollendet. Nun gibt man die Lösung von 70 g Cyankalium 95proz. in etwa 200 cc Wasser hinzu, worauf sofort die Ausscheidung des bekannten ω-Cyanmethylanilins beginnt, welche in kurzer Zeit beendigt ist. — Ersetzt man das Anilin durch äquivalente Mengen o- oder p-Toluidin, Xylidin u. s. w. und verfährt im übrigen gemäß vorstehender Vorschrift, so erhält man die entsprechenden α-Cyanmethylderivate. — Bei der Verwendung des β-Naphtylamins empfiehlt es sich, etwa entstandene geringe Mengen von Naphtacridin abzufiltrieren, ehe man die Umsetzung der zweckmäßig

etwas verdünnten Lösung des methyl-β-naphtylamin-ω-sulfosauren Natriums mit der Cyankaliumlösung vornimmt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 157 910) hat sich gezeigt, daß das gleiche Verfahren zur Darstellung von Nitrilen der Formel $R.NH.CH{<}{}^{CH_3}_{CN}$ dienen kann, wenn man statt des Formaldehyds oder eines aromatischen Aldehyds sich des Acetaldehyds bedient. 44 g Acetaldehyd oder eine entsprechende Lösung werden mit 260 g Bisulfitlösung 40proz. behandelt. Dazu gibt man unter schwachem Erwärmen 93 g Anilin, welches ziemlich rasch von der Aldehyd-Bisulfitverbindung aufgenommen wird. Zu der so erhaltenen neuen Verbindung fügt man 70 g Cyankalium 95proz., gelöst in 250 cc Wasser. Falls nicht alsbald die Abscheidung des Nitrils beginnt, wird weiter erwärmt, bis eine Zunahme an Nitril nicht mehr stattfindet. Dieses wird abgehoben und zur Entfernung etwa vorhandenen Anilins mit verdünnter Salz- oder Essigsäure durchgeschüttelt.

Verfahren zur Darstellung von 4-Chlor-2-nitroanisol von K. Oehler (D. R. P. Nr. 161 664) besteht darin, daß man Chlor auf o-Nitroanisol bei Gegenwart von organischen Säuren einwirken läßt. 153 T. o-Nitroanisol und 23 T. Ameisensäure (98proz.) werden gemischt und Chlor eingeleitet. Hierbei erhöht sich die Temperatur von selbst auf 60 bis 65° und wird gegen Schluß der Reaktion auf 80° gesteigert, um die Masse flüssig zu erhalten. Sobald die Gewichtszunahme 35,5 T. beträgt, wird in Wasser eingegossen und das ausgeschiedene Chlornitroanisol abfiltriert. Für weitere Verarbeitung, z. B. Reduktion zu Chloranisidin, kann es so unmittelbar verwendet werden. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol besitzt das Chlornitroanisol den Schmelzpunkt 96,5°. — An Stelle der Ameisensäure kann man Essigsäure oder Monochloressigsäure verwenden; auch kann man einen anorganischen Chlorüberträger, z. B. Eisen, der Reaktionsmasse zufügen.

Verfahren zur Darstellung von Nitroacetdiaminophenol ($OH : NO_2 : NH . CO . CH_3 : NH_2 = 1 : 4 : 2 : 6$) von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 161 341) besteht darin, daß Acetylpikraminsäure mit wässerigen Lösungen von Schwefelalkali behandelt wird. — 200 k Pikraminsäure und 120 k Soda werden in 100 hl Wasser gelöst und bei 60° langsam 112 k Essigsäureanhydrid unter gutem Rühren eingetragen. Die rote Farbe der Lösung schlägt in gelb um und die Lösung enthält das Natriumsalz der Acetpikraminsäure. Für die weitere Verarbeitung ist es nicht nötig, dieses abzuscheiden. Versetzt man die erhaltene Lösung bei 80° mit 480 k Schwefelnatrium und läßt 12 Stunden stehen, so erhält man eine rote Lösung, aus der sich beim Ansäuern das Nitromonoacetyldiaminophenol als brauner Niederschlag abscheidet. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proz. der theoretischen, im Filtrat läßt sich Nitrodiaminophenol neben Triaminophenol nachweisen. Zur Befreiung von geringen Mengen mitgefällten Schwefels stellt man das leicht lösliche Natronsalz dar, filtriert die

Lösung und fällt mit Salz aus. Das freie Nitroacetdiaminophenol ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht in Eisessig. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Zur Nitrierung von Diarylsulfodiamiden behandelt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 166 600) dieselben mit verdünnter Salpetersäure. Es werden z. B. 41,4 k Di-p-Tolylsulfo-m-phenylendiamin in 120 k Alkohol gelöst und nach Zusatz von 40 k verdünnter Salpetersäure von 22° Bé. etwa 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Nitroderivat ab und wird durch Absaugen, Auswaschen und Trocknen gewonnen. Es schmilzt bei 169°. Durch Abspaltung der p-Tolylsulfogruppe mittels konzentrierter Schwefelsäure erhält man das Nitro-m-phenylendiamin. — 42,8 k Di-p-Tolylsulfo-m-toluylendiamin werden mit 160 k Wasser und 40 k verdünnter Salpetersäure von 22° Bé. übergossen, die Mischung wird unter Rühren etwa 10 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Das als leichtes Pulver an der Oberfläche schwimmende Ausgangsmaterial verwandelt sich allmählich in die Nitroverbindung und sinkt in gelb gefärbten Körnchen zu Boden. Nach beendeter Reaktion wird abgesaugt, das Reaktionsprodukt ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man es in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 210°. — 40,0 k Di-Phenylsulfo-m-toluylendiamin werden mit 48 k verdünnter Salpetersäure von 22,5° Bé. und 130 k Wasser auf dem Dampfbade unter gutem Rühren langsam erwärmt und bei 90 bis 95° etwa 10 Stunden digeriert. Es tritt allmählich Gelbfärbung ein; nach beendeter Umwandlung sinkt das Nitroprodukt als feiner gelber Schlamm zu Boden. Es wird abgesaugt und ausgewaschen. Aus Eisessig scheidet sich die Verbindung in schönen gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 185° ab. — Die Nitrodiarylsulfodiamide sind in Wasser schwer löslich, lösen sich aber leicht in Alkalien und in kohlensauren Alkalien auf. — Die Nitrodiarylsulfodiamide gehen durch Reduktion in die entsprechenden Aminoverbindungen und durch Abspaltung der Arylsulfogruppen in die entsprechenden Nitrodiamine über. Die so entstehenden Amino- bez. Nitroaminoverbindungen sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Darstellung von Phenyläthercarbonsäure. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 158 998) hat das Verfahren nach Pat. 150 323 dahin geändert, daß an Stelle des dort verwendeten Phenols hier die Alkalisalze des gewöhnlichen Phenols oder anderer Phenole, in den entsprechenden Phenolen gelöst, unter Zusatz geringer Mengen von Kupfer bez. Kupfersalzen mit o-Chlorbenzoesäure erhitzt werden. — Zu einer Lösung von 3,5 T. Natriumphenolat in 4 T. Phenol setzt man 5 T. o-chlorbenzoesaures Kali hinzu, trägt in die klare Schmelze bei etwa 120° 0,01 T. Kupferpulver ein und steigert die Temperatur allmählich auf 180 bis 190°. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse kristallinisch; durch Behandeln mit einem geeigneten Lösungsmittel entzieht man der Schmelze das unver-

brauchte Phenol und zersetzt das zurückbleibende Alkalisalz der Phenyläther-o-carbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Wird die so erhaltene Säure einmal aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkristallisiert, so ist sie völlig rein und schmilzt bei 113°; sie zeigt dieselben Eigenschaften wie die auf andere Weise dargestellte Säure. — Eine Mischung von 4,7 T. o-Kresol, 3,8 T. o-Kresolnatrium und 5 T. o-chlorbenzoesaures Kalium wird bei etwa 120° mit 0,01 T. Kupferpulver versetzt und allmählich auf 180 bis 190° so lange erhitzt, bis die Masse fest zu werden beginnt. Man löst die Reaktionsmasse alsdann unter Zusatz von etwas Soda auf, versetzt mit so viel Essigsäure, daß die Lösung gerade schwach sauer reagiert und treibt das unverbrauchte o-Kresol mit Wasserdampf ab. Alsdann wird mit Salzsäure angesäuert, wobei die o-Kresyläther-o-carbonsäure sich ausscheidet. Man reinigt diese durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol. Die Säure scheidet sich in derben, bei 130° schmelzenden Kristallen aus, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin sind. — Ein Gemenge von 4,7 T. p-Kresol, 3,8 T. p-Kresolnatrium und 5 T. o-chlorbenzoesaurem Kalium wird bei 120° zusammengeschmolzen und die Mischung auf Zusatz von 0,01 T. Kupferpulver auf 180 bis 190° erhitzt. Nach beendeter Reaktion löst man die Masse auf Zusatz von etwas Soda in Wasser, entzieht dieser Lösung das unangegriffene p-Kresol durch Ausschütteln mit Äther und fällt die p-Kresyläther-o-carbonsäure durch Zusatz von Säuren aus. Diese wird durch Umkristallisieren aus einer Benzol-Ligroin-Mischung in schönen Kristallen vom Schmp. 117° erhalten. In Wasser ist die Säure unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. — Ersetzt man in den Beispielen die angewendeten Phenole bez. Phenolate durch die entsprechende Menge Guajacol und Gualjacolnatrium und verfährt im übrigen wie angegeben, so entsteht die bei 112° schmelzende o-Methoxyphenyläther-o-carbonsäure, welche in ihren Eigenschaften den übrigen, nach der vorliegenden Methode gewonnenen Aryläther-o-carbonsäuren gleicht.

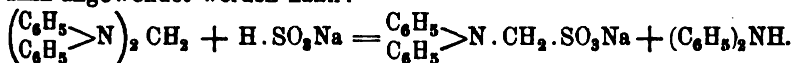
Zur Darstellung von p-Amidophenolsulfosäure ($OH:NH_2:SO_3H = 1:4:5$), diazotiert die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 160170) p-Phenylendiaminsulfosäure und verkocht die entstandene Diazoverbindung. 21 T. des Natriumsalzes der p-Phenylendiaminsulfosäure und 21 T. konz. Schwefelsäure werden in 250 T. Wasser gelöst und nach Zugabe von Eis durch Zusatz einer Lösung von 7 T. Nitrit diazotiert. Die entstehende Diazoverbindung scheidet sich zum größten Teil aus; man fügt alsdann 80 T. konz. Schwefelsäure zu und erhitzt die Mischung am Rückflußkühler bis zur völligen Umsetzung der Diazoverbindung in die Amidophenolsulfosäure; die letztere scheidet sich beim Erkalten der Lösung in kristallinischer Form aus.

Verfahren zur Darstellung von Indophenolen, welche die Arylsulfamidgruppe enthalten, der Aktiengesellschaft für

Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 160 710) ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Phenol mit freier Parastellung und Arylsulfo-p-phenylendiamin bez. dessen Homologe und Substitutionsprodukte der gemeinsamen Oxydation unterwirft. — Es werden z. B. 26,2 g p-Toluolsulfo-p-phenylendiamin in 600 cc Wasser unter Zusatz von 26 g roher Salzsäure (12° Bé.) gelöst, mit Eis gekühlt und unter gutem Rühren mit einer Mischung von 28 g konz. Schwefelsäure und 100 cc Wasser versetzt. Nachdem die so erhaltene Mischung auf 0° abgekühlt ist, wird sie mit der berechneten Menge Natriumbichromat oxydiert. Das Indophenol scheidet sich als rotbrauner Niederschlag ab, der in der üblichen Weise durch Absaugen, Auswaschen und Trocknen gewonnen wird. Es löst sich in Alkalien mit intensiv blauer Farbe auf. — 26,2 g p-Toluolsulfo-p-phenylendiamin werden in 200 cc Wasser und 10 cc Natronlauge 40° Bé. gelöst und mit einer Lösung von 10,8 g o-Kresol und 150 cc Wasser mit 9 cc Natronlauge vermischt. Die mit Eis gekühlte Mischung wird mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, welche 3,2 g Sauerstoff entspricht, oxydiert, wobei die Temperatur durch entsprechende Eismengen auf etwa 0 bis 2° gehalten wird. Nach beendeter Oxydation wird das gebildete Indophenol durch Zusatz von Mineralsäuren ausgefällt, gewaschen und getrocknet. — Zur Herstellung von Indophenol aus p-Toluolsulfo-o-chlor-p-phenylendiamin und Phenol wird eine Lösung von 29,7 g p-Toluolsulfo-o-chlor-p-phenylendiamin (Schmp. 167°) in 200 cc Wasser und 20 cc Natronlauge (40° Bé.) mit einer warmen Lösung von 9,4 g Phenol in 100 cc Wasser vermischt. Die mit Eis gekühlte Mischung wird mit der für die Oxydation berechneten Menge unterchlorigsauren Natriums versetzt und nach beendeter Reaktion das Indophenol durch Mineralsäuren oder Bicarbonat ausgefällt, gewaschen und getrocknet. — Eine Lösung von 26,2 g p-Toluolsulfophenylendiamin in etwa 400 cc Wasser und 8,3 cc Natronlauge (40° Bé.) wird mit einer Lösung von 14,4 g α-Naphtol in Wasser, welche 8,3 cc Natronlauge (40° Bé.) enthält, vermischt, diese Mischung wird unter guter Kühlung und gutem Rühren mit der 3,2 g Sauerstoff entsprechenden Menge von Natriumhypochloritlösung versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Indophenol durch Zusatz von Mineralsäure oder Essigsäure event. unter Kühlung ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Indophenol bildet ein rotbraunes Pulver, das sich in Natronlauge und Soda mit intensiv blauer Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren oder Bicarbonat wieder als rotbraunes Pulver ausgefällt wird. — 27,6 g p-Toluolsulfo-o-m-toluylendiamin (Schmp. 146°) werden in etwa 400 cc Wasser unter Zusatz von 8,3 cc Natronlauge (40° Bé.) gelöst, diese Lösung mit 10,8 g o-Kresol, das in Wasser unter Zusatz von 8,3 cc Natronlauge (40° Bé.) aufgelöst worden ist, vermischt und diese Mischung unter guter Kühlung und Rühren mit der 3,2 g Sauerstoff entsprechenden Menge Natriumhypochloritlösung versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Indophenol durch Zusatz von Mineralsäure oder Essigsäure ausgefällt, gewaschen und ge-

trocknet. — Diese Indophenole sollen zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden. — Die als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Indophenole dienenden Arylsulfoderivate des p-Phenylendiamins und seiner Homologen bez. Substitutionsprodukte werden aus den entsprechenden Arylsulfoderivaten der Monamine durch Nitrierung nach dem Verfahren des Pat. 157859 und darauffolgende Reduktion in der üblichen Weise erhalten.

Sulfomethylverbindungen aromatischer Amine. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 158718) hat gefunden, daß das Verfahren des Pat. 156760 auch auf Diphenylamin angewendet werden kann:



$$\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>N\right)_2 CH_2 + H.SO_3Na = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>N.CH_2.SO_3Na + (C_6H_5)_2NH.$$

Die so erhältliche ω-Sulfosäure ist sehr beständig und läßt sich u. a. mittels Metallcyaniden nach dem Verfahren des Pat. 132621 in das entsprechende Nitril überführen. — 338 T. Diphenylamin werden im Dampfbad geschmolzen und mit 78 T. einer 39proz. technischen Formaldehydlösung gut verrührt. Nach einiger Zeit läßt man das Reaktionsprodukt unter Umrühren einlaufen in 350 T. einer auf 90 bis 100° erwärmten 30proz. Natriumbisulfitlösung. Hierbei scheidet sich das Diphenylamin ab und kann nach dem Erstarren von der wässerigen Lösung des Sulfosalzes getrennt werden. Das letztere kann aus wässeriger Lösung durch Bisulfit oder Kochsalz ausgesalzen werden und kristallisiert in glänzenden, farblosen Nädelchen. Bei Zugabe von Chlorkalium zur wässerigen Lösung scheidet sich das weit schwerer lösliche Kaliumsalz der Sulfosäure aus. — Zur Darstellung des ω-Cyanmethyldiphenylamins kann man die wässerige Lösung des Sulfosalzes direkt mit 72 T. Cyankalium erwärmen, wobei sich das Nitril als dickflüssiges, allmählich erstarrendes Öl abscheidet.

Zur Darstellung von Sulfosäureestern der Oxybenzaldehyde und Oxybenzoësäuren behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 162322) die Kresolester von Arylsulfosäuren mit Braunstein und Schwefelsäure. 500 T. des Esters werden mit 800 T. Schwefelsäure von 70 bis 80 Proz. Gehalt an H_2SO_4 und 300 T. fein gemahlenem Braunstein im Wasserbad unter gutem Rühren langsam erhitzt, wobei anfangs infolge von Selbsterwärmung die Temperatur im Innern etwas über 100° steigt. Nach 4- bis 5stündigem Rühren im kochenden Wasserbad wird der Kesselinhalt mit etwa 900 T. Wasser verdünnt und in der Wärme stehen gelassen, wobei sich die Reaktionsmasse als Öl oben abscheidet. Sie wird durch Abheben von der wässerigen Schicht und dem Braunsteinschlamme getrennt und mit überschüssiger verdünnter Alkalilösung kalt verrührt. Aus der filtrierten Lösung wird durch Ansäuern der Benzolsulfosäureester der Salicylsäure gefällt. Die ungelöst gebliebene Reaktionsmasse wird sodann mit 250 T. Bisulfitlauge von 40° Bé. gut durchgerührt, wobei der Aldehyd in seine Bisulfitverbindung übergeht. Letztere wird durch

Hinzufügen von Wasser in Lösung gebracht und durch Filtrieren oder Abheben vom unveränderten Kresolester getrennt. Aus der filtrierten Bisulfitlösung wird der Benzolsulfosäureester des Salicylaldehyds durch Säuren oder Alkalien als zunächst ölige, bald aber kristallinisch erstarrende Masse gefällt. Er kann nach dem Absaugen und Auswaschen durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Der unverändert gebliebene Kresolester kann bei einer neuen Operation Verwendung finden. — Ähnlich verfährt man bei der Oxydation der übrigen Kresolester oder von Gemengen solcher. — Die Konzentration und Menge der Schwefelsäure sowie die Menge des Braunsteins und die Reaktionstemperatur können in gewissen Grenzen variiert werden; eine größere Verdünnung der Säure kann z. B. durch Anwendung einer größeren Menge derselben oder durch Erhöhung der Temperatur ausgeglichen werden und umgekehrt; die besten Bedingungen müssen für jeden einzelnen Fall ermittelt werden.

Zur Darstellung von Oxäthylanilin und anderen aromatischen Oxäthylaminoverbindungen durch Erhitzen von Anilin oder anderen primären oder sekundären aromatischen Aminoverbindungen mit Glykolhalogenhydrinen erhitzt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 163 043) bei Gegenwart von Wasser. — Die Oxäthylaminoverbindungen bilden u. a. ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Indoxyl und dessen Derivaten. — 186 T. Anilin, 200 T. Wasser, 80 T. Glykolchlorhydrin werden 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die erhaltene Lösung wird alkalisch gemacht und das entstandene Oxäthylanilin durch Destillation mit Wasserdampf von überschüssigem Anilin befreit. — 159 T. anthranilsaures Natron, 300 T. Wasser, 80 T. Glykolchlorhydrin werden 2 Stunden gekocht; beim Erkalten scheidet sich die Oxäthylanilin-o-carbonsäure als bald erstarrendes Öl ab. — Die Säure wird durch Umlösen in verdünnter Sodalösung und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln und kristallisiert aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. — 242 T. Monoäthylanilin, 300 T. Wasser, 80 T. Glykolchlorhydrin werden 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung zur Isolierung des Äthyloxäthylanilins ist die gleiche wie im 1. Beispiel. — 214 T. o-Toluidin, 300 T. Wasser, 80 T. Glykolchlorhydrin werden 4 Stunden gekocht; man arbeitet alsdann wie im 1. Beispiel auf. Das Oxäthyl-o-toluidin ist ein farbloses Öl vom Siedepunkt 285 bis 286°. An Stelle von Toluidin lassen sich in analoger Weise andere aromatische Amine wie die Xylidine, Naphtylamine und dgl. verwenden; in allen Fällen kann man an Stelle von Glykolchlorhydrin auch Glykolbromhydrin anwenden.

Zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolsulfosäure behandeln Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 163 185) p-Acetylamidophenol nacheinander mit sulfurierenden, nitrierenden und reduzierenden Mitteln. 150 k Acet-p-aminophenol werden bei 40 bis 90° in 750 k Schwefelsäure von 66° eingetragen und etwa 2 Stunden auf

95° erwärmt. Man kühlt dann auf 0° ab und läßt bei einer Temperatur von 0 bis 5° allmählich 210 k eines Gemisches von gleichen Teilen Salpetersäure von 40° und Schwefelsäure einfließen. Nach 12 Stunden wird die Nitrierung mit 30 hl Eiswasser verdünnt, so daß die Temperatur 30° nicht übersteigt, und bei dieser Temperatur langsam so lange Zinkstaub eingetragen, bis vollständige Reduktion eingetreten ist. Aus der sauren Lösung scheidet sich die Acetdiaminophenolsulfosäure in Form farbloser Nadeln ab. Man erhält so die Säure sofort in reinem Zustande in einer Ausbeute von über 80 Proz. der Theorie. Die Säure ist ziemlich schwer löslich in Wasser. Ihre Salze sind leicht löslich.

Zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolcarbonsäure behandeln Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 163186) p-Amidosalicylsäure nacheinander mit acetylierenden, nitrierenden und reduzierenden Mitteln. 15,3 k p-Aminosalicylsäure werden mit 50 k Eisessig etwa 30 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt, bis in einer mit Eis verdünnten Probe keine diazotierbare Substanz mehr nachzuweisen ist. Man destilliert dann den überschüssigen Eisessig ab und versetzt den Destillationsrückstand mit Wasser. Hierbei scheidet sich die p-Acetaminosalicylsäure aus, die man abfiltriert, auswäscht und trocknet. — 19 k p-Acetaminosalicylsäure werden in 100 k Schwefelsäure von 66° bei 10 bis 20° eingetragen und unter Kühlung bei 5 bis 10° 22 k einer Mischung gleicher Teile Salpetersäure von 40° Bé. und 66er Schwefelsäure eingetragen. Nach etwa 12 Stunden verdünnt man mit Eis und filtriert die sich abscheidende Nitroacetaminosalicylsäure ab. Die ausgewaschene feuchte Paste wird mit Eisen und Essigsäure reduziert, die Lösung durch Zusatz von Soda von Eisen befreit und vorsichtig angesäuert. Hierbei scheidet sich die Acetdiaminosalicylsäure aus. Die so erhaltene Säure ist in Wasser schwer löslich. Sie kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 220°. Ihre Salze sind leicht löslich. Sie wird durch salpetrige Säure in eine goldgelb gefärbte, in Wasser sehr schwer lösliche Diazoverbindung übergeführt.

Verfahren zur Herstellung von indophenolartigen Produkten der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158091) besteht darin, daß man molekulare Mengen von p-Chlorphenol einerseits und alkylierten p-Diaminen oder p-Amidophenolen in wässeriger Lösung mit Hilfe der bekannten Oxydationsmittel oxydiert. — Eine aus 150 T. Nitrosodimethylanilinbase, 86 T. konzentrierter Salzsäure, 186 T. Zinkstaub hergestellte Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin in 15000 T. Wasser wird mit 140 T. kristallisiertem p-Chlorphenol, 120 T. Natronlauge, 212 T. Soda, 12000 T. Wasser vermischt. Hierzu läßt man eine Lösung von 1318 T. Ferricyankalium in 3500 T. Wasser zulaufen. Das sofort sich ausscheidende und durch Absaugen isolierte Oxydationsprodukt löst sich in Alkohol mit blauer Farbe, die durch Säuren mehr nach rot umschlägt; in Schwefelnatrium ist es sehr leicht unter Reduktion löslich. Zur Überführung in die Leuko-

verbindung trennt man das ausgeschiedene Oxydationsprodukt durch Absaugen von der Mutterlauge, rührt mit Wasser und dann mit 400 T. kristallisiertem Schwefelnatrium, wobei in der Wärme Reduktion eintritt. Man trennt von geringen Mengen ungelöst Gebliebenem, versetzt die klare Leukolösung mit Bicarbonat, wodurch das Leukoindophenol als zuerst weiche, dann kristallinisch werdende Masse abgeschieden wird; frisch gefällt ist die Leukoverbindung fast farblos, an der Luft wird sie leicht blau; sie löst sich leicht in Alkalihydrat, Schwefelnatrium, Salzsäure und Alkohol. Die schwefelalkalische Lösung bläut sich leicht an der Luft. — An Stelle von Ferricyankalium können bei der Oxydation auch andere Oxydationsmittel, z. B. unterchlorigsaure Salze, benutzt werden. Das Oxydationsprodukt oder seine Leukoverbindung liefern beim Erhitzen mit Alkalipolysulfid unter geeigneten Bedingungen einen blauen Farbstoff, bei Kupferzusatz einen grünen Farbstoff. An Stelle des Dimethyl-p-phenylendiamins können auch andere alkylierte p-Diamine, wie Diäthyl-p-phenylendiamin, Monoäthyl-p-phenylendiamin u. s. w., Verwendung finden. Die so erhaltenen Oxydationsprodukte gleichen den vorbeschriebenen in allen Eigenschaften, ohne daß im einzelnen charakteristische Merkmale anzugeben wären. — Eine Lösung von 11 T. p-Amidophenol, 60 T. Wasser, 10 T. 40proz. Salzsäure wird mit einer Lösung von 13 T. p-Chlorphenol, 33 T. Natronlauge 40° Bé., 100 T. Wasser vermischt und dieses in 290 T. unterchlorigsaure Natronlösung (49 g aktives Chlor in 1 k), 200 T. Kochsalz, 200 T. Eis bei möglichst niederer Temperatur unter gutem Umrühren eingetragen. Das Oxydationsprodukt scheidet sich in Form des Natriumsalzes als grüne kristallinische Masse ab, die sich in Wasser, Alkohol, konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löst.

Verfahren zur Darstellung einer Tetrazophenolsulfosäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158 532) besteht darin, daß man die durch Sulfurieren von m-Phenylendiamin erhältliche Disulfosäure des Pat. 78 834 mit einer mehr als 2 Mol. salpetriger Säure entsprechenden Menge von Nitrit behandelt. — 26,8 k m-Phenylendiamindisulfosäure werden mit 10,7 k Soda in Wasser gelöst und 17,0 k Nitrit zugesetzt. Die etwa 15° warme ungefähr 4- bis 5proz. Lösung läßt man bei gewöhnlicher Temperatur langsam einlaufen unter die Oberfläche einer etwa 15° warmen Mischung von 80 k Salzsäure von 20° Bé. und etwa 4 hl Wasser. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich gegen das Ende des Einlaufens hin wenig dunkler, und es scheidet sich die Tetrazophenolsulfosäure in gelben Kriställchen aus, teilweise bleibt sie gelöst. Nach etwa einstündigem Rühren ist die Umsetzung beendet. — 26,8 k m-Phenylendiamindisulfosäure werden mit 10,7 k Soda gelöst zu einer etwa 2- bis 3proz. Lösung und darauf 80 k Salzsäure von 20° Bé. zugesetzt. Bei einer Temperatur von etwa 15° gibt man hierauf unter kräftigem Umrühren auf einmal hinzu eine Lösung von 17 k Nitrit. Nach kurzer Zeit kristallisiert Tetrazophenolsulfosäure in kleinen Kristallen aus der gelben Lösung

aus. — Die neue Tetrazophenolsulfosäure soll zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten primärer aromatischer Amine mit Formaldehyd der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158 543) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf die wässerigen Lösungen von Salzen der Nitramine Formaldehyd einwirken läßt. — 30,5 k Nitrotoluidin (Schmp. 107°, $CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:4$) werden mit der zur Salzbildung erforderlichen Menge konzentrierter Salzsäure angerührt, worauf man allmählich so viel Wasser hinzufügt, daß das entstandene salzsaure Salz in Lösung geht. Zu dieser Lösung läßt man nun langsam und unter beständigem Rühren 8 k Formaldehyd 40proz. mit etwas Wasser verdünnt einfließen. Das gelb gefärbte Kondensationsprodukt scheidet sich sofort aus; es wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen und entweder bei gelinder Wärme getrocknet oder in Teigform gebracht. Das so gewonnene Produkt ist unlöslich in kalten, verdünnten Mineralsäuren, sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Eisessigalkohol kristallisiert dasselbe in leuchtend gelben Prismen vom Schmp. 230°.

Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen, ungefärbten Fuchsinpräparaten der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 163 104) ist dadurch gekennzeichnet, daß man konzentrierte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit einwirken läßt auf die Trichlorhydrate der Fuchsine mit 21 und 22 At. Kohlenstoff. — In 200 T. konzentrierter Salzsäure, welche im siedenden Wasserbade erhitzt wird, werden unter Umrühren 30 T. feingemahlenes Neufuchsin eingetragen. Sobald alles klar, mit tief orangegelber Farbe gelöst ist, läßt man erkalten. Nach 24- bis 48stündigem Stehen ist die Lösung zu einem Kristallbrei des neuen Produktes erstarrt. Die Kristalle werden auf einem Saugfilter gesammelt, mit starker Salzsäure gewaschen und (zweckmäßig im Vakuum) bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Vollkommen rein erhält man das Präparat durch Waschen mit Alkohol und Äther. — Das gleiche Verfahren führt zum Ziele, wenn man von dem nächst niederen Homologen des Neufuchsins, d. h. von dem Fuchsin mit 21 At. Kohlenstoff ausgeht.

Verfahren zur Darstellung von p-Acidylamino-o-aminophenolen und deren Derivaten derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 164 295) ist dadurch gekennzeichnet, daß man o-p-Diaminophenol und seine Derivate in neutraler oder saurer wässeriger Lösung mit der berechneten Menge acidylierender Mittel behandelt. — Eine wässerige Lösung von 22,6 T. 2 . 4-diaminophenol-6-sulfosaurem Natron wird unter kräftigem Rühren bei etwa 45° mit 10,2 T. Essigsäureanhydrid versetzt. Man läßt noch etwa $^1/_2$ Stunde bei der angegebenen Temperatur rühren und versetzt, nach vorherigem Abkühlen, mit Salzsäure bis zur mineralsauren Reaktion. Die schwer lösliche

Acetyldiaminophenolsulfosäure fällt in Kriställchen aus. Sie bildet eine leicht lösliche gelbe Diazoverbindung. — Dieselbe Acetyldiaminosäure bildet sich auch beim Behandeln einer Lösung des Chlorhydrats der 2.4-Diaminophenolsulfosäure in der Wärme mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid. Die Monoacetyldiaminosäure fällt dann sofort aus. — Analoge Verbindungen, bei welchen die Sulfogruppe nicht vorhanden oder durch andere Gruppen ersetzt sind, lassen sich in analoger Weise gewinnen. So entsteht das aus o-Nitro-p-aminophenol durch Acetylierung und Reduktion darstellbare p-Acetylamino-o-aminophenol auch durch partielle Acetylierung des o-p-Diaminophenols. — Eine wässerige Lösung von 197 T. 2.4-Diaminophenoldichlorhydrat wird bei 50° mit einer Lösung von 280 g kristall. Natriumacetat und unmittelbar danach mit 102 T. Essigsäureanhydrid versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich der größere Teil des 4-Acetylamino-2-aminophenols kristallinisch aus, wenn die Lösungen konzentriert verwendet werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 248°. Seine Diazoverbindung ist ziemlich schwer löslich und von goldgelber Farbe, läßt sich jedoch nur sehr schwierig zu Azokörpern verkuppeln. Ähnlich verhält sich 6-Chlor-2.4-diaminophenol, jedoch scheidet man das 4-Acetamino-6-chlor-2-aminophenol am besten als Chlorhydrat ab durch Übersättigen der Acetylierungsflüssigkeit mit Salzsäure; man erhält dann das Chlorhydrat der Monoacetylverbindung. — 241 T. 2.4-Diaminophenol-6-carbonsäuredichlorhydrat (Diaminosalicylsäure) werden in Wasser gelöst bez. suspendiert und mit so viel Natronlauge versetzt, daß eine Lösung des Natronsalzes entsteht, ohne Überschuß von Natronlauge. Der Eintritt der alkal. Reaktion zeigt an, wenn dieser Punkt erreicht ist. Man bringt die Lösung auf etwa 45° und versetzt sie unter kräftigem Rühren mit 102 T. Essigsäureanhydrid. Es tritt Temperaturerhöhung ein; nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von Kristallen. Man kühlt die Lösung und versetzt sie mit Salzsäure bis zur deutlich mineralsauren Reaktion. Die in kaltem Wasser schwer lösliche 4-Acetamino-2-aminophenol-6-carbonsäure scheidet sich sofort ab; sie besitzt einen Schmelzpunkt von 218°. — In ähnlicher Weise läßt sich aus Diaminosalicylsäure und Benzoylchlorid die Benzoylverbindung herstellen.

Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechinalkaliverbindungen der allgemeinen Formel $C_6H_4(OH)(OMe).C_6H_4(OH)_2$, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 164 666), besteht darin, daß man Brenzcatechin mit der entsprechenden Menge einer Lösung von Ätzalkali oder alkalisch reagierenden Alkalisalzen, wie Carbonaten und Sulfiten, zusammenbringt. — Eine etwa 33proz. Lösung von 11 g Brenzcatechin wird mit einer konzentrierten Lösung von 2,8 g Ätzkali versetzt. Aus der sich durch die Reaktion erwärmenden Lösung kristallisiert die Kaliverbindung in glänzenden weißen Blättern aus. — Eine etwa 33proz. Lösung von 11 g Brenzcatechin wird mit einer konzentrierten Lösung von 2 g Ätznatron versetzt. Die Lösung scheidet bald die Natriumverbindung in weißen

Prismen ab. — Eine etwa 33proz. Lösung von 11 g Brenzcatechin wird mit einer konzentrierten Lösung von 3,45 g Kaliumcarbonat versetzt, es kristallisiert dann die Kaliumverbindung in Form weißer glänzender Blätter. — 11 g Brenzcatechin werden mit 110 cc einer etwa 45proz. Lösung von neutralem Kaliumsulfit übergossen, wobei alsbald Lösung erfolgt. Nach einigen Augenblicken kristallisiert die Kaliumverbindung des Brenzcatechins aus.

Verfahren zur Darstellung der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit negativ substituierten Methyl- bez. Methylenverbindungen von E. Knövenagel (D. R. P. Nr. 161 171) ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Salze des Ammoniaks, primärer oder sekundärer Amine verwendet. Beispielsweise erhält man aus gleichmolekularen Gemengen von Benzaldehyd und Cyanessigsäure, wenn diese unter Zusatz von salzsaurem Methylamin (etwa $^1/_{100}$ Mol.) einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden, Benzalcyanessigsäure vom Schmp. 183°. — Werden 5 T. Benzaldehyd mit 4 T. Cyanessigsäure beispielsweise mit 1 T. Chlorammonium mehrere Stunden in lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt, so erstarrt die ganze Masse zu Benzalcyanessigsäure. Verwendet man bei dieser Kondensation an Stelle des Chlorammoniums die gleiche Menge Anilinchlorhydrat, so ist die Reaktion nach kürzerer Zeit schon annähernd quantitativ vollendet. — Werden 7 T. Salicylaldehyd mit 6 T. Malonsäure und etwa 1 T. Anilinchlorhydrat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht fast quantitativ Cumarincarbonsäure vom Schmp. des Rohproduktes, 184 bis 185°. — Gleichmolekulare Gemenge von Valeraldehyd und Malonsäure werden mit salzsaurem Piperidin (etwa $^1/_{100}$ Mol.) mehrere Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht ein Gemenge von viel Valerylidenmalonsäure neben wenig Valerylidenbismalonsäure. Nach Abspaltung von Kohlensäure aus den Malonsäuren bei erhöhter Temperatur destilliert um 110° bei 12 mm δ-Methylpenten-α-carbonsäure (aus einem Gemenge der Säure der α- und β-Pentenreihe bestehend) und um 205° bei 12 mm β-Isobutylglutarsäure, die im reinen Zustande bei 48° schmilzt. — Erwärmt man 152 T. Citral und 130 T. Acetessigester mit 3 Teilen salzsaurem Piperidin mehrere Stunden auf dem Wasserbade auf 60°, so entsteht Citrylidenacetessigester, welcher unter 13 mm Druck um 180° siedet. — Versetzt man ein Gemenge von 136 Teilen Anisaldehyd und 61 Teilen Nitromethan mit 3 Teilen Methylamincarbonat oder der entsprechenden Menge Methylaminchlorhydrat, welchem annähernd die äquivalente Menge Soda zugesetzt wurde, so erhält man nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur Anisylidennitromethan in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 86°. — Werden gleiche Teile Benzaldehyd und Aceton mit etwa $^1/_{50}$ Teil salzsaurem Piperidin längere Zeit auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht Benzalaceton, Schmp. 41 bis 42°.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 162 281) können an Stelle der Aldehyde auch Ketone verwendet werden. Werden beispielsweise 1 T. Aceton und etwa 2 T. Cyanessigsäure mit etwa $^1/_8$ T. salzsaurem Piperidin längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht β-β-Dimethyl-α-cyanacryl-säure, welche sich abscheidet und bei gegen 130° schmilzt. Das salzsaure Piperidin kann bei dieser Kondensation durch andere Salze von Basen, wie salzsaures Methylamin, essigsaures Amylamin, cyanessigsaures Äthylamin, Ammoniumcarbonat u. s. w. ersetzt werden.

Zur Darstellung von Methylolamiden werden nach A. Einhorn (D. R. P. Nr. 158 088) aromatische Säureamide und Formaldehyd in Gegenwart von Säuren kürzere Zeit zusammengebracht. Man gibt zu 5 g Benzamid und 10 g 40proz. Formaldehydlösung 1 g verdünnte Schwefelsäure und erwärmt auf höchstens 25°; es findet dann innerhalb 4 Stunden Auflösung statt. Nach Verlauf von längstens $^3/_4$ Stunden, bevor sich Methylolmethylendibenzamid abzuscheiden beginnt, fügt man dann eine wässerige Lösung von essigsaurem Natrium im Überschuß hinzu, wobei ein Öl ausfällt. Man trennt das letztere von der wässerigen Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Tagen (4 bis 8) Methylolbenzamid abscheidet. Das Öl erstarrt namentlich in Berührung mit Wasser in der gleichen Zeit ebenfalls zu Methylolbenzamid. Man erhält auf diese Weise 4,25 g Reaktionsprodukt, welches zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert wird, wobei 0,25 g Methylolmethylendibenzamid zurückbleiben, während sich aus der Lösung 4 g Methylolbenzamid isolieren lassen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 162 395) wurde gefunden, daß in gleicher Weise analoge Verbindungen auch aus halogensubstituierten, aliphatischen Säureamiden gewonnen werden können, während es nicht gelingt, solche Methylolderivate aus einfachen aliphatischen Säureamiden, wie Acetamid, zu isolieren. Die neuen Verbindungen sollen als Ausgangsprodukte zur Darstellung neuer Produkte für pharmakologische und photographische Zwecke verwendet werden. — Zu 2 T. Monochloracetamid fügt man 2 T. Formaldehyd von 40 Proz. und 0,5 T. konzentrierte Salzsäure und digeriert etwa 2 Minuten auf dem Wasserbad, bis Lösung erfolgt; dann läßt man erkalten, fügt nach etwa 4 Stunden Natriumacetat hinzu und dunstet die Masse im Vakuum ein, wobei ein halbfester sirupöser Rückstand hinterbleibt, den man mit Aceton extrahiert. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhält man dann ein dickflüssiges Öl, das allmählich zum Methylolchloracetamid erstarrt. Es kristallisiert aus Aceton in prismatischen Nadeln oder Blättchen, die bei 97 bis 99° schmelzen und beim Erhitzen Formaldehyd abspalten. — 2 T. Trichloracetamid und 6 T. Formaldehyd werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad $1^1/_2$ Stunden erwärmt. Die dann filtrierte Lösung wird mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und verdunstet. Der ölige Rückstand erstarrt allmählich zum Methyloltrichloracetamid, das aus Benzol in bei 92 bis 94° schmelzenden Nädelchen kristallisiert und beim Erhitzen Formaldehyd abspaltet. — Man erwärmt

1 g Monobromacetamid, 1,3 g Formaldehyd von 41 Proz. und 0,5 g konzentrierte Salzsäure etwa 1 Minute auf dem Wasserbad, wobei Lösung erfolgt, und fügt nach $^1/_4$ Stunde essigsaures Natrium hinzu, dann bringt man die Masse in den Exsiccator, wobei sie zu einem Sirup eindickt, den man mit Aceton extrahiert. Die Lösung erstarrt nach dem Verdunsten des Acetons nach einigen Tagen allmählich zum Methylolbromacetamid $CH_2Br.CO.NH.CH_2OH$, welches sich aus Benzol in verfilzten Kristallen abscheidet, die bei 94 bis 95° schmelzen und beim Erhitzen Formaldehyd abspalten.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther durch Reduktion aromatischer Ester von C. Mettler (D. R. P. Nr. 166 181) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese unter Anwendung von Kathoden mit hoher Überspannung elektrolytisch reduziert. — Der Kathodenraum eines Elektrolysierapparates wird mit einer Lösung von folgender Zusammensetzung gefüllt: 300 g Benzoesäureäthylester, 350 g konzentrierte Schwefelsäure, 600 g Sprit, 96proz., 100 g Wasser. Der durch eine Tonzelle getrennte Anodenraum enthält mit Wasser verdünnte Schwefelsäure. Kathode und Anode bestehen aus Blei. Man sendet durch die Flüssigkeit einen Strom von 7 Ampere auf 100 qc Kathodenoberfläche, doch kann die Stromstärke ohne Nachteil geändert werden. Die Temperatur wird durch Kühlung zwischen 20 und 30° gehalten. Wenn kein Wasserstoff mehr absorbiert wird, so neutralisiert man die Kathodenflüssigkeit mit etwa 30proz. Natronlauge. Es scheiden sich zwei Schichten aus, von denen die obere aus Alkohol und den Reduktionsprodukten des Benzoesäureäthylesters besteht. Man trennt, destilliert und fraktioniert; es siedet der Benzyläthyläther bei 184°, der Benzylalkohol bei 205°. — Oder man bringt in den Kathodenraum eines Elektrolysierapparates: 150 g Benzoesäurephenolester, 300 g konzentrierter Schwefelsäure, 1200 g Sprit, 96proz. Der Ester bleibt in der Kälte ungelöst, es ist deshalb nötig, die Kathodenflüssigkeit während der Operation in gelindem Sieden (60 bis 80°) zu erhalten. Man arbeitet auch hier mit einer präparierten Bleikathode und sendet einen Strom von 10 Amp. auf 100 qc durch die Flüssigkeit. Wenn die Reduktion beendet ist, verdünnt man (die Kathodenflüssigkeit) mit Wasser und läßt erkalten, das ausgefällte Öl erstarrt bald zu einem Kristallbrei. Man filtriert ab und erhält so das Hauptprodukt, den Benzylphenyläther vom Schmp. 39° in reiner Form.

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin von E. Lippmann (D. R. P. Nr. 163 515) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Phenylglycinamylester durch Kochen mit konzentrierten wässerigen Alkalilaugen verseift und das gebildete Phenylglycinalkali durch Säure zerlegt. — 140 g Monochloressigsäureamylester werden mit 160 g Anilin 5 Stunden auf dem Wasserbad und darauf auf 150° erhitzt, mit Wasser so lange behandelt, bis sämtliches gebildetes Anilinchlorhydrat gelöst ist, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Der so erhaltene Phenylglycinamylester stellt weißliche, lichtdurchlässige und durch

Sonnenlicht nachdunkelnde Plättchen vom Schmelzpunkt 37 bis 39° dar, die unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Äther, Benzol, Amylalkohol u. s. w. sind. Man erhält ihn in nahezu theoretischer Ausbeute. — 18 g Phenylglycinamylester werden mit 11 g 32proz. Natronlauge bis zum Verschwinden des Öles gekocht, wobei der entweichende Amylalkohol wieder aufgefangen wird. Das ausgeschiedene Natronsalz wird in Wasser gelöst und so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis das Filtrat nach längerem Stehen keine Fällung mehr gibt. Man erhält auf diese Weise 12 g reines Phenylglycin, gleich 97,66 Proz. der theoretischen Ausbeute.

Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole von V. Grignard (D. R. P. Nr. 164883) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf gemischte organische Verbindungen des Magnesiums von der allgemeinen Formel R.MgX, wobei das R ein organisches einwertiges Radikal und das X ein beliebiges Halogen bedeutet, Halogenderivate ein- oder mehrwertiger Alkohole einwirken läßt. — In einem Glaskolben werden 3 Grammmoleküle von Phenylmagnesiumbromid $C_6H_5.MgBr$ hergestellt, worauf man allmählich ein Grammmolekül Glykolmonochlorhydrin hinzutreten läßt, das in demselben Raumteil wasserfreien Äthers gelöst ist. Die Umsetzung ist lebhaft und ergibt ein vollständig lösliches Erzeugnis. Der Kühler wird dann umgestellt und der Äther im Wasserbade abdestilliert. Wenn sich das Abdestillieren des Äthers seinem Ende naht, so zeigt sich eine lebhafte Umsetzung, die den Kolbeninhalt aufschäumen macht und die letzten Teile des Äthers, sowie das während des ersten Teiles der Umsetzung entstandene Benzol vertreibt. Die Umsetzung wird durch ein mehrstündiges Erhitzen auf etwa 100° zu Ende geführt. Zur Zersetzung der entstandenen Verbindung wird der Kolben in Eis gesetzt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf der entstandene Alkohol mit doppeltkohlensaurem Natron gewaschen und dann abdestilliert wird. Rektifiziert man den Rückstand, so gehen bei der Temperatur von 100 bis 104° unter 13 mm Druck 116 g primärer Phenyläthylalkohol über, was eine Ausbeute von 95 Proz. bedeutet. — Zur Herstellung von 1-Phenyl-2-3-propandiol läßt man in 3 Grammmoleküle C_6H_5MgBr 40 g in wasserfreiem Aether gelöstes Glycerin-α-monochlorhydrin eintropfen. Die Umsetzung ergibt weiße Klümpchen, die sich nur unmerklich lösen. Wird nun der Kühler umgestellt und der Äther abdestilliert, so zeigt sich, daß die weißen Klumpen allmählich verschwinden, sobald die Flüssigkeit genügend konzentriert ist. Sowie das Ganze gleichmäßig geworden ist, beschleunigt man das Abtreiben des Äthers, indem man den Kolben in kochendes Wasser taucht und, falls erforderlich, häufig umrührt. Es zeigt sich sofort unter lebhaftem Schäumen eine neue Umsetzung, die man zu Ende führt, indem man mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Zersetzung des entstandenen Körpers erfolgt in der Kälte auf Eis. Darauf schüttelt man das Gemisch dreimal mit Äther aus, um das entstandene Phenylglykol zu entfernen. Man erhält so eine Ausbeute von 50 Proz. des 1-Phenyl-

2-3-propandiols, das unter 12 mm Druck bei 163 bis 165° siedet. Es ist eine sehr dicke Flüssigkeit, die bisher noch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die Darstellung von Endiminotriazolen erreicht E. Merck (D. R. P. Nr. 159 692) durch Kondensation von triarylierten Aminoguanidinen mit Carbonsäuren oder deren Chloriden. Die Verbindungen sollen bei der chemischen Analyse Verwendung finden. 100 g Triphenylaminoguanidin (Anilidodiphenylguanidin), nach Wessel (Ber. 21, 2272) oder von Marckwald (Ber. 25, 3116) dargestellt, werden mit 150 cc Ameisensäure von 1,20 spez. G. 2 Stunden lang im Autoklaven auf 170 bis 175° erhitzt. Dann wird die Flüssigkeit in die ungefähr zehnfache Menge Wasser gegossen, geringe Verunreinigungen, die hierbei zur Abscheidung kommen, entfernt und die Lösung nun unter Kühlung mit Ammoniak (oder Soda) im geringen Überschuß versetzt. Die ausgeschiedene gelbe Base wird abgesaugt, in Chloroform gelöst und durch Petroläther gefällt. Sie scheidet sich dabei in intensiv citronengelben Nädelchen ab. Aus Alkohol kristallisiert sie in glänzenden Blättchen. Das Endanilodiphenyltriazol ist gekennzeichnet durch die außerordentliche Schwerlöslichkeit seines Nitrates. Von anderen Salzen, die fast sämtlich gut kristallisieren, sind das Sulfat und Tartrat sehr leicht löslich. — 50 g Triphenylaminoguanidin werden mit 75 g Benzoylchlorid etwa $^1/_2$ Stunde im Ölbade auf 125° erhitzt. Die breiig kristallinisch erstarrende Reaktionsmasse wird in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit reichlich durch Salzsäure angesäuertem Wasser versetzt, geringe nicht basische Abscheidungen abfiltriert und nun die Triazolbase mit Ammoniak gefällt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 161 235) hat sich gezeigt, daß auch Aldehyde zu einer solchen Kondensation mit den substituierten Aminoguanidinen befähigt sind. Es bilden sich dabei Anilidodihydrotriazole, welche durch Oxydation mittels Quecksilberoxyds, Eisenchlorids oder besser salpetriger Säure in die bekannten Endiminotriazole übergehen. — Es werden z. B. 100 g Triphenylaminoguanidin mit 40 g Benzaldehyd etwa 10 Minuten auf 160° erhitzt, wobei unter Wasserabscheidung Kondensation zu 1, 4, 5-Triphenyl-3-anilidodihydrotriazol erfolgt. Letzteres kristallisiert aus der alkoholischen Lösung der Schmelze in farblosen Nadeln, die bei 164° schmelzen. Die Verbindung läßt sich zum Endanilotriphenyltriazol oxydieren.

Die elektrolytische Reduktion aromatischer Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen bespricht C. Mettler (Ber. deutsch. 1905, 1745). Es werden aromatische Ester durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Überspannung derart an der Carboxylgruppe reduziert, daß gemäß folgender Gleichung Alkohole und deren Äther entstehen:



$$C_6H_5.COOR + 4H < \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.OH + R.OH \\ C_6H_5.CH_2.OR + H_2O \end{matrix}.$$

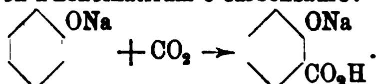
Diese Reaktion läßt sich leicht so leiten, daß eine Ausbeute von 75 bis 85 Proz. erreicht wird; sie verläuft auch dann nach obigem Schema, wenn die aromatische Säure mit Phenol oder Benzylalkohol gepaart ist; so läßt sich Phenyl-benzoat in Phenyl-benzyl-äther und Benzoesäurebenzylester in Dibenzyläther überführen. Es hat sich ferner ergeben, daß es nicht nötig ist, von den Estern auszugehen, sondern daß unter den geeigneten Bedingungen auch den freien aromatischen Säuren Reduzierbarkeit zukommt.

Die Elektrolyse des Glykocolls untersuchte O. Kühling (Ber. deutsch. 1905, 1638).

Elektrochemische Herstellung von Arylhydroxylaminen. Nach K. Brand (Ber. deutsch. 1905, 3076) läßt sich in recht guter Ausbeute und ohne große Kosten in Bezug auf Apparatur die Herstellung der Arylhydroxylamine erreichen, wenn man als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von Essigsäure und Natriumacetat in Wasser oder sonstigen Lösungsmitteln anwendet. Als Kathodenmaterial fand das Nickeldrahtnetz, welches von Elbs eingeführt wurde, Anwendung. Eine Bleischlange diente als Anode und zu gleicher Zeit als Kühler für das Bad. Anoden- und Kathodenraum waren durch ein Diaphragma getrennt.

Die Reindarstellung von Monoäthylanilin aus dem technischen, etwa 85proz. Produkte. Dieselbe gelingt nach G. Blume und H. Knöffler (Ber. deutsch. 1905, 3276) sehr leicht, wenn man 97 g technischen Monoäthylanilins mit 65 cc konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisierte ein Chlorhydrat aus, das abgesaugt und scharf abgepreßt wurde; aus den Mutterlaugen schieden sich beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure noch weitere geringere Anteile von Chlorhydrat aus.

Die Theorie der Salicylsäurebildung bespricht S. Tijmstra (Ber. deutsch. 1905, 1375). Darnach addiert das Phenolnatrium bei höheren Temperaturen (85° und höher) Kohlensäure unter direkter Bildung von Phenolnatrium-o-carbonsäure:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt von 110° an aufwärts sehr schnell zu. Die bei 110° auftretende Gewichtsvermehrung beruht also auf direkter Bildung von Phenolnatrium-o-carbonsäure. Das Erhitzen auf 110° nach Kolbe ist also ganz überflüssig. Man erhielt sogar bessere Ausbeuten an Salicylsäure, wenn man sofort höher erhitzte. Arbeitet man nach Schmitt, dann wird trockenes Phenolnatrium mit einem Überschuß von Kohlensäure im Autoklaven auf 120 bis 130° erhitzt. Selbstverständlich ist hier die Bildung des Phenylnatriumcarbonats nicht unmöglich, doch genügt auch hier die Annahme, daß die Kohlensäure sich direkt an den Benzolkern bindet, unter Bildung von Phenolnatrium-o-carbonsäure, die isomer mit Natriumsalicylat ist.

Verfahren zur Darstellung der 1.8-Phenyl- bez. Tolyl-Naphtylaminsulfosäure der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 158 923) besteht darin, daß man 1.4.8-Naphtylamindisulfosäure mit Anilin bez. p-Toluidin mit oder ohne Zusatz von Benzoesäure oder den salzsauren Salzen der vorgenannten Basen auf höhere Temperatur erhitzt. — Die als Ausgangsmaterial dienende 1.4.8-Naphtylamindisulfosäure wird durch Sulfurierung von Naphthalin, Nitrierung und darauf folgende Reduktion des Sulfurierungsgemisches und Trennung der beiden entstandenen Aminodisulfosäuren erhalten. Um zu der 1.4.8-Naphtylamindisulfosäure zu gelangen, ist es also nicht erforderlich, von reiner 1.8-Naphtylaminmonosulfosäure auszugehen. — 33 k 1.4.8-Naphtylamindisulfosäure S (saures Natriumsalz) werden in 130 k Anilin suspendiert und 30 Stunden auf etwa 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf sodaalkalisch gemacht und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Alsdann kühlt man ab, filtriert und fällt durch Ansäuern die entstandene 1.8-Phenylnaphtylaminsulfosäure aus. — Ein Gemisch von 33 k des sauren Natronsalzes der 1.4.8-Naphtylamindisulfosäure, 1,6 k Benzoesäure und 200 k p-Toluidin werden 30 Stunden auf etwa 190° erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch sodaalkalisch gemacht und das überschüssige p-Toluidin mit Wasserdampf abgetrieben. Nach Entfernung des p-Toluidins kühlt man die alkalische Lösung ab, filtriert und fällt durch Ansäuern die entstandene p-Tolyl-1-naphtylamin-8-sulfosäure aus. — An Stelle der zur Beförderung der Reaktion dienenden Benzoesäure kann auch salzsaures Toluidin bez. Anilin benutzt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 159 353) wurde gefunden, daß sich auch andere Disulfosäuren des α-Naphtylamins, in welchen eine Sulfogruppe in der Stellung 4, die zweite in dem anderen Benzolrest des Naphthalinkerns steht, ähnlich verhalten. Läßt man auf die 1.4.6- bez. 1.4.7-Naphtylamindisulfosäure Anilin oder p-Toluidin einwirken, so entstehen als Reaktionsprodukte die Phenyl- bez. Tolyl-1.6- bez. 1.7-naphtylaminmonosulfosäuren. Das Verfahren zur Herstellung dieser Säuren schließt sich vollkommen dem im Haupt-Patent beschriebenen an.

Verfahren zur Darstellung eines alkaliunlöslichen Kondensationsprodukts aus Anthranilsäure und Formaldehyd der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 158 090) besteht darin, daß man äquimolekulare Mengen der beiden Verbindungen in wässeriger Lösung bez. Suspension längere Zeit aufeinander einwirken läßt. — 160 T. einer feuchten technischen Anthranilsäure von 85,6 Proz. Reingehalt werden mit 500 T. Wasser zu einer Paste verrührt und zu dieser 80 T. einer 40proz. Formaldehydlösung unter Umrühren zugegeben. Man rührt nun so lange, bis die schwach gelblich gefärbte Anthranilsäure in das fast weiße, in Alkalien unlösliche Kondensationsprodukt übergeführt ist. Charakteristisch für diese Verbindung ist besonders die Eigenschaft, im Dunkeln beim Berühren mit einem Glasstab lebhaft aufzuleuchten. Sie bildet gut ausgebildete, gelb-

lich weiße Kristalle, welche in Wasser unlöslich, in siedendem Benzol und kaltem Alkohol schwer löslich, in Aceton leichter löslich sind und unter allmählicher Zersetzung bei etwa 150° schmelzen. Sie ist durch eine weitgehende Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet und soll u. a. Verwendung finden für die Darstellung von Ausgangsmaterialien für die Indigofabrikation. So liefert sie mit Blausäure oder deren Salzen die ω-Cyanmethylanthranilsäure bez. deren Salze.

Verfahren zur Darstellung der ω-Cyanmethylanthranilsäure oder deren Salze durch Behandlung von Anthranilsäure mit Formaldehyd und Blausäure oder ihren Salzen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 158346) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das aus Formaldehyd und Anthranilsäure erhältliche, in verdünnten, kalten, wässerigen Alkalien unlösliche Kondensationsprodukt in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Cyanwasserstoffsäure oder deren Salzen umsetzt. — Es werden z. B. 160 T. einer feuchten Anthranilsäure von 85,6 Proz. Gehalt an reiner Säure mit 80 T. einer technischen Formaldehydlösung von 40 Proz. zu einer Paste gut verrieben und diese dann einige Zeit auf 50 bis 60° erwärmt. Das Produkt erstarrt zu einer festen Masse, die in Sodalösung oder verdünnten Alkalien nicht mehr löslich ist. — Man löst 137 T. Anthranilsäure in etwa 1 *l* Äther auf dem Dampfbade und fügt 79 T. technische Formaldehydlösung von 40 Proz. hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt zum Teil kristallinisch aus, der Rest kann durch Abdampfen des Äthers sofort rein erhalten werden. — Das so gewonnene Kondensationsprodukt bildet gelblichweiße Kristalle, welche unter allmählicher Zersetzung unscharf zwischen 145 bis 150° schmelzen. Es ist unlöslich in wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren in der Kälte, es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Benzol und kaltem Alkohol, leicht löslich in Aceton. Die Verbindung zeichnet sich ferner besonders dadurch aus, daß sie im Dunkeln beim Reiben mit einem Glasstabe lebhaft aufleuchtet. — In eine aus 75 T. Cyankalium in 500 T. Wasser mit der berechneten Menge Salzsäure dargestellte Blausäurelösung trägt man in der Kälte das aus 137 T. Anthranilsäure erhaltene Kondensationsprodukt unter Umrühren ein. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion eingeleitet, und die Masse erstarrt alsbald unter Bildung des Nitrils. — Das aus 137 T. Anthranilsäure erhaltene Reaktionsprodukt wird fein zerrieben und bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 72 T. Cyankalium in 300 T. Wasser unter Umrühren eingetragen. Zum Schlusse erwärmt man auf dem Wasserbade, bis eine klare, schwach blaugrün fluorescierende Lösung entstanden ist, welche das Kaliumsalz der Cyanmethylanthranilsäure enthält. Zur Überführung des ω-cyanmethylanthranilsauren Kaliums in das neutrale Salz der Phenylglycin-o-carbonsäure wird die Lösung direkt mit 115 T. Natronlauge von 40° Bé. verseift. Statt der wässerigen Lösungen lassen sich mit dem gleichen Erfolge auch alkoholische oder wässerig-alkoholische Lösungen verwenden.

Verfahren zur Darstellung von Chlorsubstitutionsprodukten der Monoamido- und Diamidoanthrachinone und ihrer Derivate der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (D. R. P. Nr. 158 951) besteht darin, daß man dieselben mit Sulfurylchlorid behandelt. — 10 k β-Amidoanthrachinon werden suspendiert in 60 k Benzol. Nach Zusatz von 20 k Sulfurylchlorid wird während 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Die Analyse des hellgelben, aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure umgelösten Chlorierungsproduktes deutet darauf hin, daß hauptsächlich Monochlor-β-amidoanthrachinon neben geringen Mengen höher chlorierter Substanzen vorliegt. — Dasselbe Produkt erhält man beim Behandeln von β-Amidoanthrachinon (trocken) mit der sechsfachen Menge Sulfurylchlorid ohne Lösungsmittel. Beim Zusammenbringen der beiden Substanzen tritt sofort Erwärmung ein, doch findet eine Entwickelung von SO_2 zunächst nicht statt. Man erwärmt entweder 1 Stunde auf dem Wasserbad oder läßt während 8 bis 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. — 10 k α-Amido-β methylanthrachinon und 100 k Nitrobenzol werden innig gemischt; man läßt alsdann bei gewöhnlicher Temperatur 7,5 k Sulfurylchlorid zutropfen. Es tritt Selbsterwärmung ein. Sobald diese nachläßt, erwärmt man noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad, fügt 250 *l* Alkohol hinzu und saugt dann ab. Das Produkt wird mit Alkohol nachgewaschen. Das gebildete Monochlor-α-amido-β-methylanthrachinon kristallisiert aus Nitrobenzol in braunroten glänzenden Blättchen. — 10 k 1 . 5-Diamidoanthrachinon werden suspendiert in 100 k Benzol. Nach Zusatz von 30 k Sulfurylchlorid wird während 1 Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Tetrachlor-1 . 5-diamidoanthrachinon kristallisiert aus Nitrobenzol in glänzenden braunen Nadeln. — Es werden 10 k 1 . 8-Diamidoanthrachinon suspendiert in 100 k Benzol. Dazu läßt man 30 k Sulfurylchlorid hinzutropfen. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie nach Beispiel III. Das erhaltene Tetrachlor-1 . 8-diamidoanthrachinon kristallisiert aus Nitrobenzol in hellbraunen glänzenden Blättchen. — 10 k Amido-β-anthrachinoncarbonsäure des Pat. 142 997 und 150 k Nitrobenzol werden gemischt; man läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur 20 k Sulfurylchlorid zufließen. Nachdem die Selbsterwärmung nachgelassen hat, erhitzt man während 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbad, gibt noch warm 40 *l* Alkohol zu, saugt dann nach dem Erkalten ab und wäscht mit Alkohol nach. — Das erhaltene Chlorderivat bildet aus Nitrobenzol umkristallisiert ein braunrotes Kristallpulver, das mit aromatischen Aminen erhitzt und hierauf sulfiert wertvolle blaue Farbstoffe liefert.

Verfahren zur Darstellung von Chlor- und Bromphtalimid der Badischen Analin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 161 340) besteht darin, daß man Phtalimid in wässeriger Suspension mit fertiger unterchloriger bez. unterbromiger Säure oder in Gegenwart

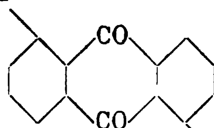
einer Säure mit einem Hypochlorit bez. Hypobromit behandelt. — 100 T. Phtalimid werden in 500 T. Wasser suspendiert. Hierzu läßt man bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren die äquimolekulare Menge einer Lösung von freier unterchloriger Säure zufließen. Das Phtalimidchlorid scheidet sich in feinen Flocken ab. Die Lösung der unterchlorigen Säure kann durch Ansäuern einer Lösung von Natriumhypochlorit oder nach anderen bekannten Verfahren, z. B. durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Calciumcarbonat u. s. w., erhalten werden. — 147 T. Phtalimid werden in 1000 T. Wasser suspendiert und mit 60 T. Eisessig angesäuert. Zu dieser Suspension läßt man die äquivalente Menge einer Lösung von Natriumhypobromit zulaufen.

Verfahren zur Darstellung von Monoalkylamino-oxybenzoylbenzoesäuren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. Nr. 162 034) besteht darin, daß man gleiche Moleküle Phtalimid und Monoalkyl-m-aminophenol bei Gegenwart von Borsäure erhitzt und die so entstandenen Amide verseift. — 147 T. Phtalimid und 137 T. Monäthyl-m-aminophenol werden mit 130 T. kristallisierter Borsäure im Rührkessel auf 150 bis 160° erhitzt. Die anfangs dünnflüssige Schmelze wird allmählich zähe und schließlich fest. Das entstandene rohe Amid der Monoäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, bis die Ammoniakentwickelung beendet ist. Zur Abscheidung kann man die alkalische Lösung mit Essigsäure ansäuern. — Soll das Amid in reiner Form dargestellt werden, so kann man die Rohschmelze mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung erhitzen und das Amid als Chlorhydrat durch Zusatz von Kochsalz als bräunlichrotes kristallinisches Pulver ausfällen. Das freie Amid läßt sich aus den Lösungen des salzsauren Salzes durch Soda in Form eines braunen gelatinösen Niederschlags abscheiden, welcher leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin ist. Das Amid besitzt den Charakter eines basischen Farbstoffs und färbt tannierte Baumwolle in bräunlichgelben Tönen an. Die aus dem Amid durch Verseifung erhaltene Monoäthylamino-m-oxybenzoylbenzoësäure schmilzt bei 152 bis 153° unter Rotfärbung. Sie löst sich in verdünnten Ätzalkalien, Alkalicarbonaten sowie in verdünnten Mineralsäuren. Das Chlorhydrat kristallisiert aus der salzsauren Lösung in langen Nadeln. — Analog verfährt man behufs Darstellung der Monomethylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure. Diese schmilzt bei 178 bis 179° und ist im übrigen der Äthylverbindung in jeder Beziehung ähnlich. Auch das als Zwischenprodukt auftretende Amid stimmt in seinen wesentlichen Eigenschaften mit dem höheren Homologen überein.

Verfahren zur Darstellung von Dinitrodiamido-anthrachinondioxaminsäuren der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158 076) besteht darin, daß man die Dioxaminsäuren der Diamidoanthrachinone mit Salpetersäure be-

handelt. — Zur Darstellung der Dioxaminsäure von 1.5-Diaminoanthrachinon werden 25 k 1.5-Diaminoanthrachinon mit 100 k kristallisierter oder entwässerter Oxalsäure so lange auf 100 bis 150° erhitzt, bis unverändertes Diaminoanthrachinon nicht mehr nachzuweisen ist. Die Schmelze wird dann, zur Entfernung der Oxalsäure, mit Wasser ausgelaugt und der gelbbraune Rückstand getrocknet. Das Kali- und das Ammoniaksalz kristallisieren aus heißem Wasser in schönen glänzenden Blättchen. Die Salze haben die allgemeine Formel







In derselben Weise werden die Dioxaminsäuren des 1.8-Diaminoanthrachinons und der im Rohdiaminoanthrachinon enthaltenen Isomeren erhalten. Kali- und Ammoniaksalze sind leichter löslich in Wasser als die des 1.5-Derivats. — Zur Nitrierung der Dioxaminsäure des 1.5-Diaminoanthrachinons werden 25 k Dioxaminsäure in 250 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und in die abgekühlte Lösung 30 k Nitriersäure, enthaltend 25 Proz. HNO_3, einlaufen gelassen. Nach einigen Stunden ist die Nitrierung beendet und die Lösung wird auf Eiswasser gegossen. Es scheidet sich ein orangegelber Niederschlag ab, der aus der Dioxaminsäure vom Dinitro-1.5-diaminoanthrachinon besteht. Das Produkt löst sich schwer in Wasser, dagegen leicht in essigsaurem Natron oder kalter Sodalösung. Beim Erwärmen mit überschüssiger Sodalösung oder beim Versetzen mit verdünnter Natronlauge scheidet sich das Dinitro-1.5-diaminoanthrachinon in roten glänzenden Kristallen ab. In derselben Weise werden die Dioxaminsäuren des 1.8-Diaminoanthrachinons und der übrigen Isomeren nitriert. Die erhaltenen Produkte besitzen ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende 1.5-Derivat, sind aber im allgemeinen leichter löslich. — Die Oxaminsäuren der Dinitrodiaminoanthrachinone lösen sich in Schwefelnatrium mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Blau umschlägt, beim Erkalten kristallisieren die Natronsalze der Tetraminoanthrachinonoxaminsäuren in bronzeglänzenden Blättchen.

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonglykolsäuren bez. deren Estern der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158277) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Monohalogenessigester auf Salze von Oxyanthrachinonen einwirken läßt. — Oxyanthrachinonglykolsäuren und -glykolsäureester sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen. — 1 T. Natriumsalz vom 2-Oxyanthrachinon wird mit 3 T. Chloressigsäureäthylester während 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Masse wird dann mit Wasser ausgekocht und der Rück-

stand aus Alkohol umkristallisiert. Der so erhaltene 2-Oxyanthrachinonglykolsäureäthylester bildet gelblichweiße Nadeln, die bei 135° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt destillieren. Er ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer dagegen in Ligroin. Die aus der wässerigen Lösung durch Säuren gefällte 2-Oxyanthrachinonglykolsäure ist, aus Eisessig umkristallisiert, ein gelblichweißes kristallinisches Pulver, das bei 234 bis 235° schmilzt und in indifferenten Lösungsmitteln schwerer löslich ist als der entsprechende Äthylester. — Analog dem 2-Oxyanthrachinon verhält sich das 1-Oxyanthrachinon. Der 1-Oxyanthrachinonglykolsäureäthylester kristallisiert in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 174 bis 175°. — Zur Darstellung von Alizarin-2-glykolsäureäthylester wird eine Mischung von 1 T. Dinatriumsalz von Alizarin und 3 T. Chloressigsäureäthylester 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht in bekannter Weise. Der erhaltene Ester kristallisiert aus Benzol oder Eisessig in orangegelben Blättchen, die bei 165 bis 166° schmelzen. Er ist in Soda unlöslich, gibt aber mit verdünnter Natronlauge ein rotes, sehr schwer lösliches Natronsalz, das durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali in das in Wasser mit roter Farbe leicht lösliche Natronsalz der Alizaringlykolsäure übergeführt wird. Die entsprechende Glykolsäure wird aus Eisessig in kleinen orangegelben Kristallen erhalten, die bei 267 bis 268° schmelzen. Durch Behandeln mit Salpetersäure entsteht ein Nitroderivat, das beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Borsäure Purpurin liefert und somit als 4-Nitroalizarin-2-glykolsäure bezeichnet werden muß.

Verfahren zur Darstellung von o-Dimethoxyanthrachinonen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158 278) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Nitromethoxyanthrachinone, welche Nitrogruppe und Methoxyl in benachbarter Stellung enthalten, mit Alkalien in methylalkoholischer Lösung erhitzt. — 1 T. 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon (erhältlich z. B. durch Behandeln einer Lösung von 2-Methoxyanthrachinon in Schwefelsäure von 60° Bé. mit der theoretisch erforderlichen Menge Nitriersäure) wird mit einer Lösung von 1 T. Kalihydrat in 10 T. Methylalkohol etwa 12 Stunden bez. so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Der gebildete Alizarindimethyläther wird dann durch Wasserzusatz vollständig gefällt und abfiltriert. Er ist in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten der schwach gelb gefärbten Lösung in schönen gelblichen, bei 210° schmelzenden Nadeln. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blaustichig rot. Durch kurzes Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf dem Wasserbad wird der bekannte Alizarin-2-methyläther gebildet. — 1 T. 1.3-Dinitro-2-methoxyanthrachinon (erhältlich z. B. durch Nitrierung von 2-Methoxyanthrachinon in Lösung von Schwefelsäure von 66° Bé. mit der 2 Mol. HNO_3 entsprechenden Menge Nitriersäure) wird mit 1 T. Kalihydrat und

10 T. Methylalkohol 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wird der Anthragalloltrimethyläther vollständig abgeschieden. Er kristallisiert aus der schwach bräunlichgelb gefärbten alkoholischen Lösung in bräunlichen Nadeln, die bei 160° schmelzen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 110° gibt er ein in Soda oder Ammoniak violett, in verdünnter Natronlauge blau lösliches Spaltungsprodukt, das durch Erhitzen der Lösung auf 160° vollständig in Anthragallol übergeführt wird.

Verfahren zur Darstellung der 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 158413) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Anthrachinon-1-sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure von weniger als 40 Proz. Anhydridgehalt bei einer 100° übersteigenden Temperatur behandelt. — Es werden z. B. 10 k scharf getrocknetes anthrachinon-α monosulfosaures Natron (Pat. 149801) in 30 k 25- bis 30proz. Oleum eingetragen und 5 bis 6 Stunden auf 150° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in kaltes Wasser eingetragen und in üblicher Weise auf das Natronsalz verarbeitet. Dieses stellt ein gelbes Pulver dar, ist in heißem Wasser reichlich löslich und scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung in mikrokristallinischen Nädelchen aus. Die Farbe der wässerigen Lösung ist gelb und schlägt auf Zusatz von Alkalien in ein tiefes Rot um. Die Säure charakterisiert sich demnach als eine 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure, da sie beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck in Anthrarufin übergeht.

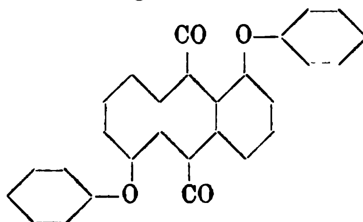
Zur Darstellung von 1-Methyl-2-naphtol erwärmen dieselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 161450) Dinaphtolmethan in alkalischer Lösung mit Zinkstaub. Das 1-Methyl-2-naphtol soll als Ausgangsprodukt zur Darstellung anderer Verbindungen für koloristische, medizinische und kosmetische Zwecke dienen. — 2 k Dinaphtolmethan werden in 40 *l* 5proz. Natronlauge gelöst und nach Zusatz von 2,5 k Zinkstaub 8 Stunden gekocht. Die Lösung enthält dann Methylnaphtol neben 2-Naphtol. Um sie voneinander zu trennen, kann man die alkalische Lösung mit Formaldehyd versetzen und durch mehrstündiges Stehenlassen aus dem 2-Naphtol das Dinaphtolmethan regenerieren, dann das Gemenge von 1-Methyl-2-naphtol und Dinaphtolmethan durch Salzsäure fällen und aus diesem Gemenge das Methylnaphtol durch Auskochen mit Wasser gewinnen; es ist in heißem Wasser löslich und kristallisiert in Nadeln, die bei 112° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Das in üblicher Weise erhältliche Benzolmethylnaphtol schmilzt bei 117°, es kristallisiert aus Alkohol in langen Nadeln; der durch Äthylieren erhältliche Äthyläther schmilzt bei 52°. — Vorteilhaft ist es, die Regeneration des Dinaphtolmethans aus dem 2-Naphtol und die Reduktion durch Kochen mit Zinkstaub in derselben alkalischen Lösung mehrmals zu wiederholen. Durch viermalige Wiederholung der Reduktion kann man etwa 90 Proz. vom Gewicht des Dinaphtolmethans an Methylnaphtol erzielen.

Zur Darstellung des asymmetrischen $\alpha.\beta$-Dinaphtazins verschmelzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 165 226) β-Naphtylamin mit Alkalien. In 500 k geschmolzenes Ätzalkali werden 100 k β-Naphtylamin eingetragen und die Schmelze wird 1 bis 2 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Dann wird aus der abgekühlten Schmelze das Ätzkali durch Wasser ausgelaugt und der Rückstand zunächst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol ausgekocht. Das asymmetrische $\alpha.\beta$-Dinaphtazin bleibt in gelben Nadeln vom Fp. 279° zurück. Es ist deshalb besonders wertvoll, weil es beim Nitrieren und nachfolgenden Reduzieren Aminoverbindungen liefert, deren Diazoderivate zur Darstellung von Azofarbstoffen geeignet sind. Schon die Kombination mit R-Salz hat die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle leicht zu färben. Andererseits läßt sich das Dinaphtazin durch Sulfurieren und Verschmelzen mit Alkalien in ein gut charakterisiertes Oxynaphtazin überführen, das ebenfalls als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen großen technischen Wert besitzt. Dasselbe asymmetrische $\alpha.\beta$-Dinaphtazin entsteht auch bei der Kalischmelze des bekannten $\beta.\beta$-Azonaphthalins.

Verfahren zur Darstellung von Diaminodinaphtazinen ders. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 166 363) besteht darin, daß man Dinaphtazine in konzentriert schwefelsaurer Lösung mit 2 Mol. Salpetersäure nitriert und die so erhältlichen Dinitroverbindungen mit Reduktionsmitteln behandelt. — 27,6 k asymmetrisches ($\alpha.\beta$-) Dinaphtazin werden in der zehnfachen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und in die auf etwa 0 bis 5° gekühlte Lösung 50,4 k Nitriersäure, enthaltend 25 Proz. HNO_3, langsam einlaufen gelassen. Man läßt dann die Mischung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt auf Eiswasser. Es scheidet sich ein gelber, in Wasser unlöslicher und in allen indifferenten Lösungsmitteln schwer löslicher Niederschlag ab, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird. Das so erhaltene Dinitrodinaphtazin kristallisiert aus heißem Nitrobenzol in kleinen gelben Nadeln, die über 300° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit karmoisinroter Farbe. Zur Überführung in das Diaminodinaphtazin können alle gebräuchlichen Reduktionsmittel verwendet werden. 36,6 k Dinitrodinaphtazin werden z. B. in Pastenform mit einer Lösung von 200 k kristallisiertem Schwefelnatrium in der dreifachen Menge Wasser so lange auf etwa 90 bis 100° unter stetem Rühren erhitzt, bis kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Das abgeschiedene rote Diaminodinaphtazin wird abfiltriert und durch Lösen in heißer Salzsäure und Wiederausfällen mit Alkalien gereinigt. Es bildet ein rotes, über 300° schmelzendes Pulver, das in Wasser unlöslich und in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Die Lösung in Äther ist gelb mit grüner Fluorescenz, diejenige in konzentrierter Schwefelsäure rotstichig braun. Besonders charakteristisch ist das schwefelsaure Salz, das aus der heißen Lösung in verdünnter Schwefelsäure sich in schwach gelb gefärbten Kristallen beinahe vollständig ab-

scheidet. Durch Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine klare Lösung, indem das in Wasser leicht lösliche Tetrazoniumsalz gebildet wird. — In derselben Weise wird sowohl das Dinitro- wie das Diaminoderivat des symmetrischen (β.β-) Dinaphtazins erhalten. Die daraus dargestellten Azofarbstoffe zeichnen sich durch eine etwas gelbere Nuance aus.

Verfahren zur Darstellung von Aryläthern des Anthrachinons und seiner Derivate der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 158 531) besteht darin, daß man auf negativ substituierte Anthrachinonderivate einwertige Phenole in Form ihrer Alkalisalze bez. bei Gegenwart von alkalisch wirkenden Mitteln einwirken läßt. — Zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinonphenyläther werden z. B. 120 k Phenol mit 50 k festem Kali zur Entfernung von Wasser einige Zeit auf 150° erhitzt. Man trägt dann bei einer Temperatur von 135° 20 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium ein (Pat. 149 801) und erwärmt dann noch einige Zeitlang auf 170°, bis die Sulfosäure der Hauptmenge nach verschwunden ist. Die erkaltete Schmelze wird mit heißem Wasser behandelt und das abgeschiedene Rohprodukt durch Kristallisation aus Essigsäureäthylester gereinigt. Die Konstitution des Produktes wird dadurch erwiesen, daß es beim Behandeln mit Methylamin in das bekannte α-Methylaminoanthrachinon übergeht. — Zur Darstellung von Anthrarufindiphenyläther werden 20 k 1.5-anthrachinondisulfosaures Natrium (Pat. 157 123) in 160 k Phenol und 50 k Kali bei 140° eingetragen. Die ganze Masse wird hierauf auf 180° erhitzt, bis die Sulfosäure zum größten Teil verschwunden ist. Hierauf läßt man abkühlen und rührt mit heißem Wasser an. Durch Umkrystallisieren des unlöslichen Rückstandes aus Eisessig oder Nitrobenzol erhält man lange gelbe Nadeln von folgender Zusammensetzung:



Zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinonphenyläther werden 100 k α-Mononitroanthrachinon mit 360 k Phenol und 150 k festem Kali bei Wasserbadtemperatur so lange zusammengerührt, bis keine Nitroverbindung mehr nachzuweisen ist. Durch Anrühren der Schmelze mit Natronlauge und Verdünnen mit Wasser wird der Phenyläther isoliert, der sich identisch erweist mit demjenigen, der nach Beispiel 1 durch Verschmelzen von Anthrachinon-α-monosulfosäure mit Phenolkali erhalten wird. — Zur Darstellung von Anthrarufindi-β-naphtyläther erwärmt man unter gutem Umrühren ein Gemisch

von 160 k *β*-Naphtol, 40 k Ätzkali, 40 *l* Alkohol (95proz.) und 40 k 1.5-Dinitroanthrachinon 1/2 Stunde auf 105° und arbeitet nach dieser Zeit mit heißem Wasser auf. Durch Extrahieren des Rohproduktes mit Essigsäureäthylester und Krystallisation aus Eisessig werden hellgelbe glänzende Nadeln erhalten. — Zur Darstellung von Anthrarufin-di-o-kresyläther werden 200 k o-Kresol, 100 k Kali, 100 *l* Alkohol und 80 k 1.5-Dinitroanthrachinon 1 Stunde bei 80 bis 100° zusammengeschmolzen. Die Schmelze wird wie üblich aufgearbeitet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Essigäther in der Kälte extrahiert. Man löst darauf den Rückstand in Eisessig und oxydiert die Verunreinigungen in der Lösung durch Zugabe von wenig verdünnter wässeriger Chromsäure; wenn die Lösung gelb geworden ist, so krystallisiert beim Abkühlen der o-Kresoläther aus, der durch weitere Kristallisation in goldglänzenden gelben Blättchen erhalten wird. — Zur Darstellung von Anthrarufindi-p-kresyläther werden 34 k p-Kresol, 6 k Natron, 50 *l* Alkohol und 5 k 1.5-Dinitroanthrachinon so lange zum Sieden erhitzt, bis eine Probe der Reaktionsmasse sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Durch Verdünnen mit Alkohol wird das Reaktionsprodukt ausgefällt. Es ist mit einer rotbraunen Substanz verunreinigt, welche aus einer Lösung des Rohproduktes in Pyridin durch Zugabe von Methylalkohol ausfällt. Die von den Verunreinigungen durch Filtration befreite Mutterlauge wird durch Eindampfen konzentriert. Der auskristallisierende Äther wird aus Eisessig in langen gelben Nadeln erhalten, deren Eigenschaften denjenigen des Anthrarufin-o-kresyläthers und Anthrarufindiphenyläthers sehr ähnlich sind. — Chrysazindiphenyläther entsteht beim Rühren einer Schmelze aus 72 k Phenol, 30 k Kali und 20 k 1.8-Dinitroanthrachinon bei Wasserbadtemperatur. Durch Anrühren der Schmelze mit Natronlauge und nachheriges Verdünnen mit heißem Wasser wird das Umsetzungsprodukt gewonnen. Die Verbindung kristallisiert aus Eisessig in großen gelben Kristallen vom Fp. 189 bis 190°. — Für den Ersatz von Halogenen durch Phenolreste werden folgende Beispiele gegeben: 20 k *α*-Bromanthrachinon (Pat. 131 538) werden mit 120 k Phenol und 50 k festem Kali allmählich auf 180° erwärmt. Durch Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser wird das Reaktionsprodukt isoliert und durch Kristallisation aus Essigsäureäthylester gereinigt. Es ist identisch mit dem aus Anthrachinon-*α*-monosulfosäure erhaltenen Körper. — Zur Darstellung von 1-Phenoxy-6-anthrachinonsulfosäure trägt man in eine Schmelze von 240 k Phenol und 100 k festem Kali 40 k sog. *α*-nitroanthrachinonsulfosaures Kali (Ber. 15, 1514) ein und erhitzt das Ganze auf 150 bis 160°. Nach vollendeter Reaktion ist die Schmelze dickflüssig geworden; sie wird mit warmer Kalilauge (20 Proz. Gehalt) vermischt, wobei das Kaliumsalz einer Sulfosäure zurückbleibt, die aus der 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure durch Ersatz der Nitrogruppe durch den Phenolrest entstanden ist. — Zur Darstellung von 1-Phenoxy-

5-anthrachinonsulfosäure werden 200 k Phenol mit 20 k Ätznatron und 20 k 1-nitroanthrachinon-5-sulfosaures Kalium (franz. Pat. 334 576) bei 160 bis 165° so lange zusammengeschmolzen, bis keine Nitroverbindung mehr nachzuweisen ist. Das Reaktionsprodukt kristallisiert bereits in der Schmelze aus. — Zur Darstellung von 1-Phenoxy-5-aminoanthrachinon werden 20 k 1-Nitro-5-aminoanthrachinon (Pat. 147 851) mit 120 k Phenol und 50 k Kali so lange auf 120 bis 140° erwärmt, bis alles Ausgangsmaterial verschwunden ist, was meistens nach kurzer Zeit eintritt. — Zur Darstellung von 1-Phenylamino-5-phenoxyanthrachinon werden 20 k 1-Phenylamino-5-nitroanthrachinon (Pat. 126 542) mit 120 k Phenol und 50 k Kali auf 120 bis 140° erhitzt. Die aufgearbeitete Substanz kristallisiert aus Eisessig in braunroten glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 188 bis 190°.

Verfahren, in α-Nitroanthrachinonen oder deren Derivaten die Nitrogruppen durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 158 891), besteht darin, daß man die genannten Verbindungen mit den Hydroxyden der alkalischen Erden erhitzt. — 10 k amorphes 1.5-Dinitroanthrachinon werden mit 10 k Ätzkalk und 2 hl Wasser 12 bis 15 Stunden im Rührwerkautoklaven auf 190 bis 200° erhitzt. Hierauf wird die Schmelze kochend mit verdünnter Salzsäure zersetzt, filtriert und aus dem Filterrückstand durch Kochen mit verdünnter Natronlauge das gebildete Anthrarufin ausgezogen, aus der filtrierten Lösung durch Ansäuern gefällt und durch Umkristallisieren gereinigt. Die Umwandlung des 1.8-Dinitroanthrachinons in Chrysazin, sowie die Überführung von α-Mononitroanthrachinon in Erythrooxyanthrachinon erfolgt genau in gleicher Weise. — 10 k 1.8-nitroanthrachinonsulfosaures Kalium werden mit 10 k Ätzkalk und 2 hl Wasser im Rührwerkautoklaven 12 bis 15 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze kochend mit Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene Rohprodukt abgepreßt und ausgewaschen. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht das gebildete 1.8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin) in Lösung, es wird aus dieser Lösung mit Säure gefällt, filtriert und nötigenfalls durch Kristallisation gereinigt. — In analoger Weise entsteht 1.5-Dioxyanthrachinon (Anthrarufin), wenn man im obigen Beispiel die 1.8-Nitroanthrachinonsulfosäure durch die 1.5-Nitroanthrachinonsulfosäure ersetzt.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon und dessen Derivaten derselben Farbenfabriken (D.R.P.Nr.160 104) besteht darin, daß man zwecks Abspaltung von α-Sulfogruppen Anthrachinon-α-sulfosäuren und deren Derivate bei Gegenwart von Quecksilber bez. Quecksilberverbindungen mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt. — 10 k anthrachinon-α-sulfosaures Kali werden mit 100 k Schwefelsäure von 60° Bé. und 0,5 k Mercurosulfat auf 190 bis 200° erwärmt. Schon nach kurzer Zeit ist die Abspaltung der Sulfogruppe eingetreten. Man gießt nach dem Erkalten in Wasser, wobei sich das

Anthrachinon als gelblich weißer Niederschlag abscheidet. — 10 k 1.5-anthrachinondisulfosaures Kali werden mit 0,5 k Quecksilber und 200 k Schwefelsäure von 60° Bé. 2 bis 3 Stunden auf 180 bis 190° erwärmt. Man gießt nach dem Erkalten in Wasser und scheidet so das Anthrachinon ab. — 10 k 1.8-anthrachinondisulfosaures Kali werden mit 200 k Schwefelsäure von 60° Bé. und 0,5 k Mercurosulfat auf 180 bis 190° erwärmt. Nach etwa einer Stunde läßt man erkalten und gießt in Wasser, um das gebildete Anthrachinon abzuscheiden. — 10 k 1.8-Nitroanthrachinonsulfosäure werden mit 200 k 50proz. Schwefelsäure und 0,5 k Quecksilberoxyd im geschlossenen Gefäß auf 190 bis 200° erwärmt. Wenn eine herausgenommene Probe in heißem Wasser einen unlöslichen Rückstand zurückläßt, läßt man erkalten, wobei sich das gebildete α-Nitroanthrachinon in reiner Form kristallisiert abscheidet. — 10 k 1.5-amidoanthrachinonsulfosaures Natron werden mit 200 k Schwefelsäure von 66° Bé. und 0,5 k Quecksilberoxyd auf 100 bis 200° erwärmt. Sobald eine herausgenommene Probe die Bildung genügender Mengen von in heißem Wasser unlöslichem α-Amidoanthrachinon zeigt, läßt man erkalten und isoliert das gebildete α-Amidoanthrachinon in bekannter Weise.

Verfahren zur Darstellung von o-Monobrom-α-amidoanthrachinonen ders. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 160 169) besteht darin, daß man bei der Bromierung die theoretische Menge oder eine die Theorie nicht wesentlich übersteigende Menge Brom anwendet. — 20 k α-Monoamidoanthrachinon werden in fein verteilter Form (wie sie z. B. durch Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser erhalten wird) in 500 k Eisessig suspendiert. Hierzu läßt man unter kräftigem Rühren eine Mischung von 15 k Brom in 100 k Eisessig langsam zulaufen und erhitzt dann langsam zum Kochen. Aus der wieder abgekühlten Lösung scheidet sich das 1-Amido-2-bromanthrachinon fast völlig rein ab. Dasselbe kristallisiert aus Eisessig in gelbroten Nadeln, die häufig in Rosetten angeordnet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 180 bis 181°. — 30 k 1-Amido-5-nitroanthrachinon (Pat. 147 851) werden in feinst verteilter Form in 2 hl Eisessig suspendiert. Hierzu setzt man unter Rühren 18 k Brom, das man zweckmäßig mit 50 *l* Eisessig verdünnt. Das Rühren der Masse wird 2 bis 3 Stunden fortgesetzt, wobei man eine Temperatur von 21 bis 30° innehält. Das kristallinisch ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird nunmehr abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene 1-Amido-2-brom-5-nitroanthrachinon kristallisiert in feinen rotbraunen Nädelchen vom Schmelzpunkt 240 bis 245°.

Zur Gewinnung von 1.4.8-Trioxyanthrachinon behandeln dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 161 026) das 1.8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin) unter Zusatz von Borsäure mit einem Überschuß von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure und verseifen das dabei entstehende Zwischenprodukt (Schwefelsäureäther). 10 k Chrysazin werden in eine Lösung von 3 k bei 100° getrockneter Borsäure

in 200 k Oleum von 80 Proz. SO_3-Gehalt bei einer Temperatur von 25 bis 35° eingetragen. Man läßt bei dieser Temperatur so lange stehen, bis eine aufgearbeitete und in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Probe erkennen läßt, daß die Umwandlung in 1.4.5-Trioxyanthrachinon beendet ist, was etwa nach 6 Stunden der Fall ist. Man gießt nun die Schmelze in 200 k Schwefelsäure von 60° Bé. und gießt dieses Gemisch in Wasser. Der abgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, in verdünnter heißer Natronlauge gelöst, die Lösung kochend mit Schwefelsäure zersetzt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Pyridin kann das 1.4.5-Trioxyanthrachinon ganz rein erhalten werden. — Infolge der Chinizarinstellung zweier Hydroxylgruppen bildet das 1.4.8-Trioxyanthrachinon ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen der Chinizarinblau- und Chinizaringrünreihe.

Verfahren zur Darstellung von heteronuclearen Sulfosäuren des p-Amidooxyanthrachinons bez. der p-Alkylamidooxyanthrachinone der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 161 035) besteht darin, daß man p-Amidooxyanthrachinon bez. p-Alkylamidooxyanthrachinone bei Gegenwart von Borsäure mit Sulfierungsmitteln behandelt. — 50 k 1.4-Amidooxyanthrachinon werden mit einem Gemisch von 50 k Borsäure und 500 k rauchender Schwefelsäure von 60 Proz. SO_3-Gehalt auf 110 bis 120° erhitzt, bis eine Probe in Wasser vollkommen löslich ist. Man gießt auf Eiswasser, salzt die gebildete Sulfosäure mit Kochsalz aus und reinigt den Niederschlag durch Umkristallisieren. Das so erhaltene Produkt ist in seinen Eigenschaften der nach Pat. 155 440 durch Oxydation von 1.6-Amidoanthrachinonsulfosäure erhältlichen 1.4-Amidooxy-6-anthrachinonsulfosäure sehr ähnlich. — Analog verläuft die Reaktion, wenn man in obigem Beispiel das 1.4-Amidooxyanthrachinon durch die 1.4-Alkylamidooxyanthrachinone ersetzt. Man erhält so die im Pat. 155 440 beschriebenen p-Alkylamidooxyanthrachinonsulfosäuren. Als Sulfierungsmittel läßt sich auch mit Vorteil Schwefelsäuremonochlorhydrin verwenden. — Die so erhaltenen heteronuclearen Sulfosäuren unterscheiden sich von den aus den p-Amidooxyanthrachinonen erhältlichen homonuclearen Sulfosäuren dadurch, daß sie in schwefelsaurer Lösung mit Borsäure einen deutlichen Farbenumschlag zeigen, während die schwefelsaure Lösung der homonuclearen Sulfosäuren durch Zusatz von Borsäure kaum verändert wird. Die heteronuclearen Amido- bez. Alkylamidooxyanthrachinonsulfosäuren sind sowohl direkt als Farbstoffe wie auch als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von großem technischen Wert.

Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Erythrooxyanthrachinon geeigneten Zwischenproduktes derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 161 954) besteht darin, daß man Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure unter Zusatz von Quecksilber oder dessen Salzen mit oder ohne Zusatz von Borsäure, Arsensäure oder Phosphorsäure so lange erhitzt, bis das

Reaktionsgemisch nahezu wasserlöslich geworden ist. — Eine Lösung von 10 k Anthrachinon, 20 k Natriumnitrit, 5 k kristallisierter Borsäure und 0,2 k Mercurosulfat in 300 k Schwefelsäure von 66° Bé. wird auf 120 bis 150° erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe ganz oder fast ganz löslich ist. Man läßt dann erkalten, gießt in etwa 10 hl Eiswasser und filtriert von etwas Unlöslichem ab. Die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung kann direkt zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon dienen. Will man das Zwischenprodukt selbst isolieren, so versetzt man die Lösung unter Kühlung und gutem Umrühren mit Natronlauge. Zuerst fällt etwas unreine Diazoverbindung aus; filtriert man von diesem Niederschlag ab und gibt weiter Natronlauge zu, so fällt, noch ehe die gesamte Säure abgestumpft ist, die freie Diazoverbindung als rotbrauner, kristallinischer Niederschlag ab. Zur weiteren Reinigung kann dieser nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrierte Lösung mit Natriumacetat versetzt werden, wobei das 1-Oxy-4-diazoanthrachinon schön auskristallisiert. Man erhält so rotbraune Kristalle, die in konzentrierter Schwefelsäure mit wenig intensiver Farbe löslich sind. Auf Zusatz von Borsäure wird die Farbe intensiver gelb, beim Erhitzen auf 180° erhält man Chinizarin. — 10 k Anthrachinon, 20 k Natriumnitrat, 0,3 k Quecksilberoxyd, 5 k Arsensäure und 300 k Schwefelsäure von 66° Bé. werden auf 120 bis 140° erhitzt, bis eine Probe ganz oder fast ganz wasserlöslich geworden ist. Die Weiterverarbeitung geschieht wie in Beispiel 1 angegeben. — In 300 k Schwefelsäure von 66° Bé. werden 25 k Kaliumnitrit, 0,3 k Quecksilberoxyd, 10 k kristallisierte Phosphorsäure und 10 k Anthrachinon eingetragen und das Ganze auf 120 bis 150° bis zur gänzlichen oder annähernden Wasserlöslichkeit erhitzt. Die Weiterverarbeitung geschieht wie in Beispiel 1 angegeben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 163 517) wird die nach Beispiel 1 erhaltene wässerige Lösung der Diazoverbindung mit 500 *l* Alkohol versetzt und auf etwa 60° erhitzt. Unter Stickstoffentwickelung scheidet sich bald das Erythrooxyanthrachinon in hellgelben Nadeln ab. Nach dem Erkalten wird die Verbindung abfiltriert und getrocknet. — Statt des Äthylalkohols können auch andere ähnlich wirkende Reduktionsmittel, z. B. Methylalkohol, verwendet werden.

Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon und dessen Derivate ders. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 162 035) besteht darin, daß man diese Körper mit konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure, bei Gegenwart von Selen oder Quecksilber oder Verbindungen dieser Elemente erhitzt. — 10 k trockenes Alizarinbordeaux werden mit 200 k Schwefelsäure von 66° Bé. und 0,5 k seleniger Säure (SeO_2) auf 170 bis 180° erhitzt. Die Oxydation zu 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon (Pat. 81 481), wobei Alizarin-Pentacyanin als Zwischenstufe auftritt, ist sehr rasch beendet. Durch spektroskopische Beobachtung kann diese verfolgt und deren Endpunkt

festgestellt werden. Die erkaltete Schmelze wird hierauf in Wasser gegossen und das abgeschiedene Hexaoxyanthrachinon abfiltriert. — 10 k Anthrachryson werden mit 200 k Schwefelsäure von 66° Bé., 5 k kristallisierter Borsäure und 0,5 k Mercurosulfat auf 200 bis 250° so lange erhitzt, bis die spektroskopisch feststellbare Umwandlung in 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon (Pat. 81481) beendet ist. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie in Beispiel 1. Statt vom Anthrachryson kann man auch von symmetrischer Dioxybenzoesäure ausgehen, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure zunächst zu Anthrachryson kondensiert wird. — 10 k Chrysazin werden mit 200 k Schwefelsäure von 66° Bé., 10 k Borsäure und 0,2 k Quecksilberoxyd auf 180 bis 200° erhitzt. Hierbei wird das Chrysazin in das im Pat. 161026 beschriebene 1.4.8-Trioxyanthrachinon übergeführt, welches auf bekannte Weise isoliert wird. Das Ende der Reaktion wird durch spektroskopische Beobachtung ermittelt. Bei stärkeren Reaktionsbedingungen (höherer Temperatur und längerer Reaktionsdauer) wird als Endprodukt der Hydroxylierung 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon erhalten, wobei als Zwischenstufen 1.2.4.8- und 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon nachgewiesen wurden. 10 k 1-Aminoanthrachinon werden mit 200 k Schwefelsäure von 66° Bé., 5 k Borsäure und 0,5 k Mercurosulfat auf 190 bis 200° erhitzt, bis die Schmelze infolge Bildung von 1.4-Aminooxyanthrachinon (Pat. 94396) eine intensiv rote Farbe angenommen hat, welche sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Man läßt dann erkalten, gießt in Wasser und filtriert den abgeschiedenen Niederschlag ab. Die Reinigung bez. Trennung des so erhaltenen 1.4-Aminooxyanthrachinons von etwa unverändertem Aminoanthrachinon kann nach dem üblichen Verfahren geschehen.

Zur Darstellung von Chinizarin erhitzen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 162792) Erythrooxyanthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure oder deren Verbindungen zweckmäßig bei Gegenwart von Borsäure. In eine Lösung von 20 k Natriumnitrit in 600 k Schwefelsäure von 66° Bé. werden 30 k Borsäure und dann 30 k Erythrooxyanthrachinon eingetragen. Man erhitzt nun auf 180 bis 200°, bis die spektroskopische Prüfung keine weitere Zunahme an gebildetem Chinizarin mehr erkennen läßt. Man läßt hierauf erkalten, verdünnt die Schmelze mit Wasser, erhitzt zum Kochen und filtriert das abgeschiedene Chinizarin ab. — Statt Natriumnitrit können auch andere Nitrite oder salpetrige Säure oder deren Verbindungen, wie z. B. Nitrosylschwefelsäure, verwendet werden.

Zur Darstellung von Dianthrachinonimiden erhitzen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 162824) Halogenanthrachinonabkömmlinge mit Amidoanthrachinonabkömmlingen. — Man erwärmt ein Gemisch von 4,8 k 1-Chloranthrachinon, 4,4 k 1-Aminoanthrachinon, 2 k entwässertes Natriumacetat, 0,4 k Kupferchlorid und 100 k Nitrobenzol zum Sieden, bis eine herausgenommene Probe beim Abkühlen auf 100° zu einem Kristallbrei erstarrt. Man läßt

nun auf 100° abkühlen, saugt heiß ab und wäscht mit Alkohol und mit Wasser aus, wobei man das gebildete Dianthrachinonimid in roten Kristallen fast rein erhält. Falls nötig, kristallisiert man das Produkt aus Anilin oder Nitrobenzol um. Das so erhaltene Dianthrachinonimid besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt und ist in organischen Solventien sehr schwer löslich mit roter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grasgrün, bei Anwesenheit von Borsäure tiefblau und gibt dann ein Spektrum, bestehend aus einem breiten Band im Orange und einer verwaschenen Absorption im Grün. Beim Erhitzen der Schwefelsäurelösung auf 200° tritt ein Farbenumschlag nach Rot ein. — In 200 k Nitrobenzol werden 10 k 1-Chloranthrachinon und 5 k 1.8-Diaminoanthrachinon heiß gelöst, hierzu 5 k entwässertes Natriumacetat und 0,5 k Kupferchlorid zugesetzt und die Mischung 1 bis 2 Stunden zum Kochen erhitzt. Es kristallisieren bereits in der Wärme dunkelrote, mikroskopische kleine Nadeln des Kondensationsproduktes aus der Schmelze heraus. — 11,5 k 1.5-Dichloranthrachinon, 18 k 2-Aminoanthrachinon, 10 k Kaliumacetat, 1 k Kupferacetat und 150 k Nitrobenzol werden 3 Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem dicken Brei, der unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner brauner Nadeln erscheint. — 12 k 1.8-Dibromanthrachinon, 14 k 1-Aminoanthrachinon, 5 k Natriumacetat, 1 k Kupferacetat und 150 k Nitrobenzol werden so lange zum Sieden erhitzt, bis die Menge der schon in der Hitze sich ausscheidenden glänzenden Kristalle nicht mehr zunimmt. — 14,7 k 1-Chlor-4-nitroanthrachinon, 5,5 k 1.5-Diaminoanthrachinon, 5 k Natriumacetat, 1 k Kupferchlorid und 100 k Nitrobenzol werden 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in feinen braunen Nadeln ab. — In 200 k Nitrobenzol werden 12,9 k 1-Chlor-4-oxyanthrachinon, 12 k 1-Amino-4-oxyanthrachinon, 7 k Kaliumacetat und 1 k Kupferchlorid eingetragen und die Masse 2 bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die ursprüngliche gelbrote Farbe der Schmelze ist alsdann verschwunden, es haben sich bronzeglänzende Kristalle ausgeschieden, die durch Filtration von der wenig gefärbten Mutterlauge getrennt werden.

Verfahren zur Darstellung von 1.4.8-Trioxyanthrachinon derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 163 041) besteht darin, daß man 1.8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin) mit salpetriger Säure oder deren Verbindungen, zweckmäßig bei Gegenwart von Borsäure, oxydiert. — In 600 k Schwefelsäure von 66° Bé. werden unter Rühren $8^1/_2$ k Natriumnitrit gelöst, hierauf 25 k kristallisierte Borsäure und dann 30 k Chrysazin zugegeben. Man erhitzt nun auf 170 bis 180°, wobei die Bildung des 1.4.8-Trioxyanthrachinons, welche spektroskopisch leicht verfolgt werden kann, alsbald beginnt. Wenn die spektroskopische Prüfung keine weitere Zunahme an gebildetem Trioxyanthrachinon mehr erkennen läßt, läßt man erkalten, verdünnt die Schmelze mit Wasser und filtriert das abgeschiedene 1.4.8-Trioxyanthrachinon (Pat. 161 026) ab. — Statt Natriumnitrit können in

obigem Beispiel auch andere salpetrigsaure Salze oder Nitrosylschwefelsäure oder ähnliche Substanzen verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-α-oxyanthrachinonen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 163 042) besteht darin, daß man Erythrooxyanthrachinon, Chrysazin und Anthrarufin in konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure nitriert. — 10 k Erythrooxyanthrachinon werden in 100 k Schwefelsäuremonohydrat unter Umrühren gelöst. Zur Lösung gibt man 5 k kristallisierte Borsäure und erwärmt, zur vollständigen Bildung des Borsäureäthers, 2 Stunden auf 50°. Hierauf kühlt man ab und läßt bei einer Temperatur von 10 bis 15° eine Mischung von 25 k Schwefelsäure von 66° Bé. und 5 k Salpetersäure von 42° Bé. langsam einlaufen. Man rührt dann noch 3 Stunden und gießt in Wasser, wobei sich das gebildete, sehr reine 1.4-Nitrooxyanthrachinon abscheidet. Dieses wird abfiltriert und gewaschen. Das so erhaltene 1.4-Nitrooxyanthrachinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und heißem Eisessig mit gelber Farbe. In kaltem Nitrobenzol ist es schwer löslich, in heißem löst es sich gelb. Mit überschüssigem Alkali bildet es schwer lösliche, orange gefärbte Salze. Bei der Reduktion geht es in p-Aminooxyanthrachinon über, wodurch seine Konstitution bewiesen ist. — 10 k Chrysazin werden in 200 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst, 5 k kristallisierte Borsäure zugegeben, 2 Stunden auf 50° erwärmt, dann abgekühlt und bei 10 bis 15° eine 2 Mol. Salpetersäure entsprechende Menge Nitriersäure zulaufen gelassen. Nach dreistündigem Rühren wird die Lösung in Wasser gegossen und das abgeschiedene p-Dinitrochrysazin (Pat. 98 639) abfiltriert. — In analoger Weise wird aus Anthrarufin p-Dinitroanthrarufin (Ber. 29, 2940 und Pat. 89 090) gewonnen. Die so erhaltenen p-Nitro-α-oxyanthrachinone, von denen das p-Dinitrochrysazin die Wollfaser kräftig anfärbt (Pat. 98 639), während das p-Nitroerythrooxyanthrachinon und das p-Dinitroanthrarufin infolge ihres geringen Färbevermögens als Farbstoffe nicht in Betracht kommen, sollen dementsprechend als Farbstoffe bez. zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Zur Darstellung von Sulfosäuren behandeln dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 164 129) den nach Pat. 158 531 darstellbaren Aryläther mit Sulfierungsmitteln. — 10 k Erythrooxyanthrachinonphenyläther werden mit 100 k Schwefelsäure von 66° Bé. auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine Probe in kaltem Wasser löslich ist. Man gießt dann in Wasser, kocht auf und salzt die Sulfosäure mit Chlorkalium aus. Durch Umkristallisieren kann das Kaliumsalz gereinigt werden. — 20 k Anthrarufindiphenyläther werden in 250 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und das Gemisch langsam auf 50 bis 55° erwärmt. Sobald das Produkt wasserlöslich geworden ist, gießt man die Schmelze auf Eis, wobei sich die Sulfosäure ausscheidet. Man filtriert nun von wenig unangegriffenem Ausgangsmaterial ab, löst die Sulfosäure in heißem Wasser auf, filtriert und scheidet durch Zusatz von konzen-

trierter Salzsäure die reine Sulfosäure aus. Das Kaliumsalz dieser Säure kristallisiert in langgestreckten Prismen. — Wendet man zur Sulfurierung des Anthrarufindiphenyläthers stärkere Reaktionsbedingungen an, so erhält man ein höher sulfuriertes Produkt. Man erwärmt z. B. 20 k Anthrarufindiphenyläther mit 250 k Schwefelsäure von 66° Bé. auf 70 bis 75°, bis die Farbe der Schmelze von violett nach blaustichigrot umgeschlagen ist. Man gießt nun auf 300 bis 500 k Eis, wobei sich die Sulfosäure kristallinisch abscheidet. Man reinigt diese Anthrarufindiphenyläthersulfosäure durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure. Das Natronsalz der Sulfosäure kristallisiert in gekrümmten haarfeinen Nadeln, das Kalisalz in prismatischen Kristallen. — 30 k Chrysazindiphenyläther werden in 300 k Schwefelsäure von 66° Bé. eingetragen, wobei sich die Masse spontan auf 25 bis 30° erwärmt und gleichzeitig Sulfurierung eintritt. Man hält die Mischung so lange auf 35 bis 40°, bis vollständige Wasserlöslichkeit eingetreten ist. Dann gießt man in Wasser, kocht auf, um etwa ausgeschiedene Sulfosäure aufzulösen, und salzt mit Chlorkalium aus. Durch Umkrillalisieren kann das Kaliumsalz rein erhalten werden. — 10 k 1-Amino-5-oxyanthrachinonphenyläther werden in 120 k Schwefelsäure von 66° Bé. so lange auf 60 bis 70° erwärmt, bis Wasserlöslichkeit eingetreten ist. Die Masse gießt man nach dem Erkalten auf 400 k Eis, wobei sich ein kristallinischer Niederschlag ausscheidet. Dieser wird abfiltriert, in verdünnter Kalilauge gelöst und heiß mit Chlorkaliumlösung versetzt. Das Kaliumsalz der gebildeten Sulfosäure kristallisiert in roten glänzenden Blättchen aus. Die Sulfosäure färbt ungebeizte W o l l e in saurem Bade orangefarben. — Eine Lösung von 10 k Anthrarufindi-o-kresyläther in 90 k Schwefelsäuremonohydrat wird so lange auf 60° erwärmt, bis Wasserlöslichkeit eingetreten ist. Man gießt nun die Lösung auf Eis, kocht auf und salzt die entstandene Sulfosäure mit Chlorkalium aus. Das Kaliumsalz scheidet sich so in mikroskopisch kleinen glänzenden Kristallen aus. — 10 k 1-Phenylamino-5-phenoxyanthrachinon werden mit 40 k Schwefelsäure von 66° Bé. so lange auf 60 bis 66° erwärmt, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser mit klarer roter Farbe auflöst. Die Masse gießt man nun auf 100 bis 200 k Eis, wobei die entstandene Sulfosäure ausfällt. Diese wird abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Chlorkalium ausgesalzen. Das Kalisalz kristallisiert in roten gelbglänzenden Nadeln. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade rot.

Z u r D a r s t e l l u n g v o n A n t h r a c h i n o n - α - s u l f o s ä u r e n erhitzen dieselben F a r b e n f a b r i k e n vorm. F r. B a y e r & C o. (D. R. P. Nr. 164 292) α-Nitroanthrachinone mit wässerigen Lösungen von Sulfiten. 10 k α-Nitroanthrachinon in Teigform werden mit 5 hl Wasser und 50 k Natriumsulfit 24 bis 48 Stunden gekocht. Man filtriert hierauf von unverändertem Nitroanthrachinon ab und versetzt mit Salzsäure und Chlorkalium, worauf beim Erkalten das anthrachinon-α-sulfosaure Kalium (Pat. 149 801) auskristallisiert. — 25 k 1.8-Dinitroanthrachinon in

Teigform werden mit 15 hl Wasser und 150 k kristallisiertem Natriumsulfit so lange gekocht, bis das Nitroanthrachinon vollständig oder der Hauptmenge nach in Lösung gegangen ist. Man filtriert nun vom unveränderten Ausgangsmaterial ab und läßt erkalten, worauf sich die 1.8-Anthrachinondisulfosäure nach zwölfstündigem Stehen oder nach dem Aussalzen mit Chlorkalium in Kristallen abscheidet. Sie läßt sich durch Umkristallisieren aus Wasser und Ausfällen mit Chlorkalium reinigen und ist identisch mit der im Pat. 157 123 beschriebenen 1.8-Anthrachinondisulfosäure. — 10 k 1.8-Dinitroanthrachinon in Teigform werden mit 5 hl Wasser und 50 k Kaliumsulfit 12 bis 24 Stunden gekocht. Man filtriert nun vom unangegriffenen Dinitroanthrachinon ab und versetzt mit Salzsäure und Chlorkalium, worauf sich das 1.8-anthrachinondisulfosaure Kalium abscheidet, welches durch Umkristallisieren rein erhalten werden kann. — 10 k 1.8-Dinitroanthrachinon in Teigform werden etwa 2 bis 3 Tage mit 10 hl Wasser und 100 k Magnesiumsulfit gekocht, bis an einer Probe die Bildung einer genügenden Menge Anthrachinon-1.8-disulfosäure festgestellt werden kann. Man saugt nun heiß ab, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorkalium aus. — Ganz analog verläuft die Reaktion, wenn man an Stelle des 1.8-Dinitroanthrachinons oder des α-Nitroanthrachinons das 1.5-Dinitroanthrachinon mit Sulfiten behandelt. Man erhält auf diese Weise die im Pat. 157 123 beschriebene 1.5-Anthrachinondisulfosäure.

Zur Darstellung von 1.5- und 1.8-Nitroanthrachinonsulfosäure behandeln dieselben Farbenfabriken (D.R.P. Nr. 164 293) Anthrachinon-α-sulfosäure mit nitrierenden Mitteln. 100 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium werden in 750 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und unter Rühren 50 k Salpetersäure von $45^1/_2$° Bé. einlaufen gelassen, wobei die Temperatur von selbst steigt. Man erwärmt nun auf 80 bis 90°, wobei die gebildete 1.5-Nitrosulfosäure sich in schönen Kristallen abscheidet. Man läßt 6 bis 8 Stunden bei dieser Temperatur rühren, kühlt ab und saugt die abgeschiedene 1.5-Nitrosulfosäure über Asbest ab. Der Filterrückstand wird in heißem Wasser gelöst und durch Abkühlen die reine 1.5-Nitroanthrachinonsulfosäure auskristallisieren gelassen, oder man versetzt die heiße Lösung mit Kochsalz oder Chlorkaliumlösung, wobei sich das ebenfalls schön kristallisierende Natrium- bez. Kaliumsalz je nach der Konzentration schon in der Hitze oder beim Erkalten abscheidet. — Die von der 1.5-Nitrosulfosäure abfiltrierte Schwefelsäurelösung wird entweder mit 1 hl Wasser versetzt oder in 12 bis 15 hl Wasser gegossen. In beiden Fällen scheidet sich dann beim Erkalten und Stehenlassen die neben der 1.5-Säure gebildete 1.8-Nitrosulfosäure schön kristallisiert aus. Sie wird abfiltriert und durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit Chlorkalium oder Chlornatrium in ihr Kalium- bez. Natriumsalz übergeführt. — Die beiden Säuren können durch die Kristallform ihrer Salze unterschieden werden, so z. B. kristallisiert das Kaliumsalz der reinen 1.5-Säure in scharf begrenzten Tafeln, dasjenige der 1.8-Säure

in Nadeln. Sie können aber auch durch ihre Umwandlungsprodukte charakterisiert bez. unterschieden werden. So erhält man z. B. durch schwaches Erwärmen mit wässeriger Methylaminlösung durch Austausch der Nitrogruppen die 1.5- bez. 1.8-Methylaminoanthrachinonsulfosäuren. — Erhitzt man die 1.5- und 1.8-Methylaminoanthrachinonsulfosäure mit Methylamin auf 150 bis 160°, so erhält man das sehr charakteristische symmetrische 1.5- bez. 1.8-Dimethyldiaminoanthrachinon, wodurch gleichzeitig die Konstitution der neuen Nitrosulfosäuren bewiesen ist. — Statt in Schwefelsäure kann man beispielsweise auch in hochprozentiger Salpetersäure allein oder in Salpetersäuremonohydrat nitrieren, wie in folgendem Beispiel erläutert wird. — 40 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium werden in 100 k Salpetersäure von 48° Bé. eingetragen und das Ganze unter Rühren 10 Stunden lang auf 80 bis 90° erwärmt. Man versetzt hierauf mit 5 bis 10 k Wasser und läßt erkalten, wobei sich die 1.5-Nitroanthrachinonsulfosäure abscheidet. Sie wird abfiltriert und aus dem Filtrat durch weiteren Wasserzusatz die 1.8-Nitrosulfosäure abgeschieden.

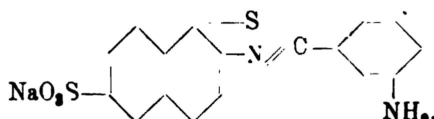
Zur Darstellung von p-Aminooxyanthrachinon und von p-Alkylaminooxyanthrachinonen bez. deren Sulfosäuren lassen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 164 727) statt der in den Pat. 154 353 u. 155 440 verwendeten hochprozentigen rauchenden Schwefelsäure hier schwächere rauchende oder monohydratische oder konzentrierte wasserhaltige Schwefelsäure bei höheren Temperaturen, zweckmäßig in Gegenwart von Borsäure, auf die betreffenden Aminoderivate einwirken. — Es werden 20 k 1-Aminoanthrachinon mit 400 k Schwefelsäure von 66° Bé. und 10 k Borsäure auf 180 bis 200° erhitzt. Nach kurzer Zeit geht die Farbe der Schmelze in Gelbrot über und zeigt die Fluorescenz sowie das charakteristische Spektrum des p-Aminooxyanthrachinons. Wenn die Menge des letzteren in der Schmelze nicht mehr zunimmt, läßt man erkalten und gießt in 4000 *l* Wasser. Aus dem sich abscheidenden Niederschlag läßt sich das p-Aminooxyanthrachinon durch Ausziehen mit heißer verdünnter Natronlauge isolieren. — 20 k 1-Methylaminoanthrachinon werden mit 400 k 20proz. Oleum und 10 k Borsäure auf 150 bis 160° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser gegossen keine Zunahme der violetten Farbe mehr zeigt. Man gießt nun in Eiswasser und salzt mit Kochsalz aus. Die so erhaltene p-Methylaminooxyanthrachinonsulfosäure (vermutlich 1.4-Methylaminooxy-2-sulfosäure) ist verschieden von der im Pat. 155 440 beschriebenen. Die schwefelsaure Lösung ist gelb, zeigt aber beim Zusatz von Borsäure keinen Farbenumschlag. Die Lösung in Wasser ist violett und schlägt mit Alkali in Blau um. Ungebeizte Wolle wird violett, chromgebeizte Wolle blau angefärbt. — 20 k 1.5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure (erhalten aus 1.5-Nitroanthrachinonsulfosäure + Methylamin) werden mit 400 k Oleum von 20 Proz. und 10 k Borsäure auf 160° erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe eine intensiv violette Farbe zeigt. Man gießt nun in Wasser, wobei

sich der größte Teil der erhaltenen 1.4-Methylaminooxy-5-sulfosäure abscheidet, der Rest wird durch Aussalzen gewonnen. Die so erhaltene Sulfosäure ist von der im Beispiel 2 des Pat. 155 440 beschriebenen isomeren Sulfosäure wenig verschieden, sie löst sich ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure gelb und schlägt mit Borsäure nach Rot um. Ungebeizte Wolle wird lebhaft violett, chromgebeizte Wolle blau angefärbt.

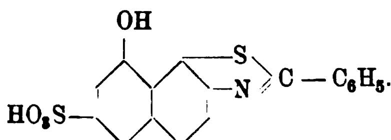
Verfahren zur Darstellung von p-Halogenderivaten der Anthrachinonreihe bez. deren Sulfosäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 164 791) besteht darin, daß man die nach dem Verfahren des Pat. 144 634 erhältlichen sekundären Alkylamidoanthrachinone mit unbesetzter Parastellung zur Alkylamidogruppe oder deren Sulfosäuren mit Chlor oder Brom oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt. — 10 k 1-Monomethylaminoanthrachinon werden in 100 k Pyridin warm gelöst und zu der Lösung 6,8 k Brom zufließen gelassen. Man erwärmt hierauf 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade und läßt erkalten, wobei sich das gebildete p-Brommonomethylaminoanthrachinon in langen rotbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 194° abscheidet. In Oleum von 40 Proz. SO_3-Gehalt löst er sich bei gelinder Wärme mit intensiv blauer Farbe. Beim Erhitzen mit p-Toluidin erhält man einen schönen, grünblauen Farbstoff 1.4-p-Tolylaminomethylaminoanthrachinon. — Wendet man die doppelte Menge oder noch mehr Brom an, indem man als Lösungsmittel zweckmäßig Eisessig nimmt, sonst aber in gleicher Weise verfährt, so erhält man ein Dibromderivat, welches braunrote Kristalle vom Schmelzpunkt 158° bildet und sich von dem Produkt des Beispiels 1 in charakteristischer Weise durch die gelbe Farbe seiner Lösung in 40proz. Oleum unterscheidet und beim Verschmelzen mit p-Toluidin einen röteren Farbstoff liefert. — 10 k symmetrisches 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon werden in 400 k Pyridin suspendiert und in der Wärme mit $12^1/_2$ k Brom versetzt. Man erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad, gibt etwa 200 k Holzgeist hinzu und läßt erkalten, wobei sich das gebildete Bromierungsprodukt in rotbraunen Nadeln mit Messingglanz abscheidet. Es ist, im Gegensatz zu dem nicht bromierten Körper, in 20proz. Salzsäure so gut wie unlöslich. Die Lösung in 40proz. Oleum ist grünlichgelb gefärbt. Beim Verschmelzen mit p-Toluidin erhält man einen schönen grünen Farbstoff. — Ähnliche Bromderivate erhält man aus dem symmetrischen 1.8-Dimethylaminoanthrachinon, sowie aus 1.5- und 1.8-Nitromethylaminoanthrachinon. — 20 k 1-Methylaminoanthrachinon werden in 125 k Eisessig suspendiert und 125 k einer 5,7proz. Lösung von Chlor in Eisessig einlaufen gelassen. Man erwärmt einige Zeit auf etwa 90°, läßt dann abkühlen, wobei das gebildete 1-Methylamino-4-chloranthrachinon auskristallisiert. — 10 k 1-Monomethylaminoanthrachinon werden in 2 hl 15proz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 3 k chlorsaurem Kali versetzt. Nach einigem Stehen erwärmt man langsam auf 70 bis 90°,

wobei sich ein Niederschlag abscheidet, aus welchem sich durch Umkristallisieren das Dichlorderivat gewinnen läßt.

Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 165 126) besteht darin, daß man entweder auf die aus aromatischen Aldehyden und den Sulfosäuren aromatischer Amine oder deren Derivaten erhältlichen Kondensationsprodukte oder unmittelbar auf das Gemenge der beiden Komponenten Alkalipolysulfide bei 160° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen einwirken läßt. — Es werden z. B. 22,5 k 2.6-Naphtylaminsulfosäure in 2 hl heißen Wassers bis zur neutralen Lösung mit Soda versetzt. Hierauf werden 15,1 k m-Nitrobenzaldehyd unter Rühren hinzugefügt. Der Aldehyd geht unter Bildung der Benzylidenverbindung schnell in Lösung. Nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von 30 k Schwefel in 75 k krystallisiertem Schwefelnatrium wird 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung der Thiazolring bildet und zugleich Reduktion der Nitrogruppe erfolgt. Es wird darauf der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die so erhaltene Aminothiazolsulfosäure scheidet sich hierbei in gelben Nadeln ab. Um das Reaktionsprodukt von beigemischtem Schwefel zu befreien, wird es in Wasser unter Zusatz von Natriumacetat gelöst, der Schwefel abfiltriert und aus dem Filtrat durch Kochsalz das Natronsalz der neuen Verbindung abgeschieden. Dieses ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem Wasser leichter löslich und ist nach folgender Formel zusammengesetzt:



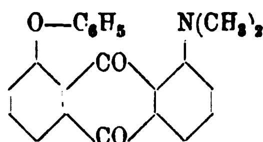
Anstatt des m-Nitrobenzaldehyds können auch andere aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd selbst, p-Nitrobenzaldehyd u. dgl., verwendet werden. — Statt der 2.6-Naphtylaminsulfosäure kann man mit gleichem Erfolge auch die isomeren Naphtylaminsulfosäuren oder die Aminosulfosäuren der Benzolreihe, sowie die Derivate dieser Körper, z. B. die Hydroxyl- oder Halogenderivate verwenden. — 26 k 2.8-aminonaphtol-6-sulfosaures Natrium werden in 2 hl heißen Wassers gelöst und mit einer Lösung von 30 k Schwefel in 75 k kristallisiertem Schwefelnatrium versetzt. Nach Zusatz von 10,6 k Benzaldehyd wird die Reaktionsmasse, wie in Beispiel 1 angegeben, erhitzt. Die so erhaltene Thiazolsulfolsäure scheidet sich beim Ansäuern oder durch Zusatz von etwas Kochsalz als schwach gelbgefärbte Kristallmasse aus. Die Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen, läßt sich aber selbst nicht mehr diazotieren. Ihre Konstitution wird durch folgende Formel ausgedrückt:



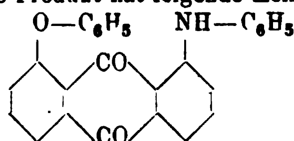
Eine Mischung von 60 k kristallisiertem Schwefelnatrium und 24 k Schwefel wird auf 130 bis 140° erhitzt und die so erhaltene Schmelze mit 26,1 k 2-amino-5-naphtol-7-sulfosaurem Natrium und 17 k m-Nitrobenzaldehyd versetzt. Die Reaktionsmasse wird darauf im Ölbade auf 150 bis 160° erhitzt und 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Zur Isolierung der Thiazolsulfosäure wird die Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung, wie in Beispiel 2 beschrieben, weiter verarbeitet. — Die aus den verschiedenen Aminosulfosäuren dargestellten Thiazolderivate zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten große Ähnlichkeit miteinander. So liefern z. B. die 1.5-Aminonaphtol-7-sulfosäure und die 1.8-Aminonaphtol-4.6-disulfosäure mit Benzaldehyd oder Nitrobenzaldehyd den in den obigen Beispielen 2 und 3 beschriebenen Säuren sehr ähnliche Verbindungen, die 1.5-, 2.6- und 2.7-Naphtylaminsulfosäure oder die 2-Naphtylamin-6-chlor-4-sulfosäure hingegen gehen mit Nitrobenzaldehyden in Aminosäuren über, die sich zwar diazotieren und dann mit Komponenten kuppeln lassen, sich aber selbst nicht mehr mit Diazoverbindungen vereinigen. Die entsprechenden Verbindungen aus Benzolderivaten, z. B. die Thiazolsulfosäuren aus p- oder m-Aminobenzolsulfosäure und m-Nitrobenzaldehyd stehen der bekannten Dehydrothiotoluidinsulfosäure nahe. Sie liefern ebenfalls Diazoverbindungen, die man mit geeigneten Komponenten kuppeln kann, sind aber selbst nicht mehr fähig, sich mit Diazoverbindungen zu kombinieren.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 165 127) wurde gefunden, daß man in diesem Verfahren an Stelle der Benzylidenverbindungen mit gleichem Erfolge die entsprechenden Benzylderivate verwenden kann. Die betreffenden Benzylverbindungen sind leicht erhältlich durch Einwirkung der entsprechenden Benzylhalogene auf die Sulfosäuren der aromatischen Amine und deren Derivate. So erhält man z. B. durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von 2.5-aminonaphtol-7-sulfosaurem Natron mit der äquivalenten Menge p-Nitrobenzylchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron leicht und glatt die 2.5-Nitrobenzylaminonaphtol-7-sulfosäure. — Es werden 39,5 k p-nitrobenzyl-2.5-aminonaphtol-7-sulfosaures Natron in 2 hl heißen Wassers gelöst und nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von 30 k Schwefel in 75 k kristallisiertem Schwefelnatrium 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung bildet sich der Thiazolring und zugleich tritt Reduktion der Nitrogruppe ein. Nach Vollendung der Reaktion wird die neue Säure durch Schwefelsäure abgeschieden und nach der Filtration in Soda wieder aufgelöst. Nachdem vom zurückgebliebenen Schwefel abfiltriert worden ist, wird das Natriumsalz der Thiazolsulfosäure durch Zusatz von Kochsalz in fast farblosen Kriställchen abgeschieden.

Verfahren zur Darstellung von Amino- bez. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 165 728) besteht darin, daß man auf Anthrachinonaryläther oder Anthrachinonthioaryläther bez. Derivate dieser Körper Ammoniak bez. Mono- und Dialkylamine oder primäre Arylamine einwirken läßt. — Es wird z. B. ein Gemisch von 100 k einer 10proz. Methylaminpyridinlösung und 5 k Erythrooxyanthrachinonphenyläther im Autoklaven 5 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung oder Versetzen der kalten Lösung mit Wasser oder Methylalkohol kristallisiert das bekannte α-Methylaminoanthrachinon (Pat. 144 634) aus. — 10 k Erythrooxyanthrachinonphenyläther werden mit 100 k Anilin 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Anilin teilweise abdestilliert und die zurückbleibende rote Lösung nach dem Abkühlen auf 70° mit Methylalkohol verdünnt. Beim Stehenlassen kristallisiert das wohlbekannte α-Phenylaminoanthrachinon (Pat. 115 048) aus. — 5 k Erythrooxyanthrachinonphenyläther werden 6 Stunden lang mit der fünffachen Menge β-Naphtylamin auf 180° erhitzt. Man verdünnt die Schmelze, sobald die rote Farbe an Intensität nicht mehr zunimmt, mit der zwei- bis fünffachen Menge Methylalkohol. Das ausgeschiedene Produkt wird zur Reinigung aus Pyridin und Alkohol umkristallisiert. Es ist identisch mit dem durch Einwirkung von α-Monohalogenanthrachinon auf β-Naphtylamin erhaltenen 1-β-Naphtylaminoanthrachinon (Pat. 142 052). — 10 k Anthrarufindiphenyläther werden mit 20 bis 30 k 10proz. Monomethylaminpyridinlösung auf 150 bis 160° erhitzt. Nach 4- bis 5stündigem Erhitzen läßt man erkalten und versetzt die Lösung mit Wasser, wobei sich das bekannte symmetrische 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon (Pat. 144 634) ausscheidet. — 5 k Anthrarufindiphenyläther werden mit 40 bis 50 k 10proz. Dimethylaminpyridinlösung 3 Stunden auf 110 bis 115° erwärmt. Man gießt nun die erkaltete Schmelze auf Eis und läßt so lange stehen, bis die ausgeschiedene ölige Masse fest geworden ist. Der Rückstand wird nun in 20proz. Salzsäure gelöst und die Lösung von ungelöster Substanz abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Reaktionsprodukt mit Natron ausgeschieden und aus Alkohol umkristallisiert, wobei man schöne rote Kristalle erhält. Das Produkt ist identisch mit dem Produkt, welches man durch Kondensation von 1-Nitro-5-dimethylaminoanthrachinon mit Phenol erhalten kann (Pat. 158 531). — 10 k Anthrarufindiphenyläther werden mit der zehnfachen Menge p-Toluidin so lange zum Sieden erhitzt, bis die violette Färbung der Lösung an Intensität nicht mehr zunimmt. Das hierbei gebildete 1.5-Di-p-tolylaminoanthrachinon (Pat. 106 227) scheidet sich beim Abkühlen oder beim Verdünnen der Schmelze mit Methylalkohol ab. — 6 k Chrysazindiphenyläther werden mit 40 k 10proz. Dimethylaminpyridinlösung 3 Stunden auf 115° erwärmt und die Schmelze, wie in Beispiel 5 angegeben, aufgearbeitet. Die Substanz, welcher die Formel



zukommt, kristallisiert aus Alkohol in derben Kristallen. — 10 k Chrysazindiphenyläther werden mit 100 k Anilin 5 bis 7 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen der abgekühlten Lösung mit Alkohol fällt das primäre Einwirkungsprodukt aus. Man erhält es leicht rein durch Umkristallisieren aus Pyridin, aus welchem es sich in langen, glänzenden Nadeln abscheidet. Das Produkt hat folgende Konstitution:



10 k des nach dem Verfahren des Pat. 116951 aus p-Thiokresol und 1.8-Dinitroanthrachinon erhältlichen Chrysazin-di-p-thiokresoläthers werden mit 100 bis 200 k 10proz. Methylaminpyridinlösung 2 Stunden auf 130° erhitzt. Man läßt nun erkalten und verdünnt die Lösung mit Wasser, wobei sich das symmetrische 1.8-Dimethyldiaminoanthrachinon (Pat. 144 634) fast rein in dunkel glänzenden Blättchen ausscheidet.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des 1.4.5-Trioxyanthrachinons und des Alizarinbordeaux, welche sich mit primären Arylaminen zu grünen Farbstoffen kondensieren lassen, derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 165 860), besteht darin, daß man die genannten Oxyanthrachinone unter Zusatz von Borsäure sulfiert. — 10 k 1.4.5-Trioxyanthrachinon werden in eine Lösung von 10 k kristallisierter Borsäure in 200 k 30proz. rauchender Schwefelsäure eingetragen und auf 130° bis zur Wasserlöslichkeit erhitzt. Man gießt hierauf in 10 hl Eiswasser, wobei die freie Sulfosäure kristallisiert ausfällt. Dieselbe kann in bekannter Weise in das saure Natriumsalz übergeführt werden, welches schöne orangerote Kristalle bildet. Ihre Lösung in Wasser ist orange, wird durch Soda violett, durch Natronlauge violettblau. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot, wird durch Borsäure etwas röter und klarer mit roter Fluorescenz und zeigt dann ein Spektrum, welches gegenüber demjenigen des 1.4.5-Trioxyanthrachinons etwas nach Grün verschoben ist. — In analoger Weise wird mittels Borsäure die neue Sulfosäure aus Alizarinbordeaux hergestellt. Das Natronsalz derselben bildet orangerote Kristalle, die Lösung in Wasser ist orange, wird durch Soda violett, durch Natronlauge blau gefärbt. Chromierte Wolle wird durch die beiden Sulfosäuren in schönen blauvioletten, tonerdegebeizte in rotvioletten Nüancen angefärbt.

Verfahren zur Darstellung einer Nitrodiazooxynaphthalinsulfosäure (Nitrodiazooxydnaphthalinsulfosäure) der

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 164 665) besteht darin, daß man die gemäß dem Verfahren des franz. Pat. 349 989 erhältliche 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure nitriert. — Es werden 24 k gut getrocknete, fein pulverisierte 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure unter gutem Rühren in 75 k konzentrierte Schwefelsäure allmählich eingetragen. Hierauf läßt man ein gut abgekühltes Nitriergemisch, bestehend aus 11 k Salpetersäure (60proz.) und 22 k Schwefelsäuremonohydrat langsam zufließen, wobei die Temperatur durch auswendiges Kühlen zwischen 0 und 5° gehalten werden soll. Zur Beendigung der Reaktion rührt man das Gemisch dann noch etwa 4 Stunden lang, wobei die Temperatur bis 15° ansteigen darf. Hierauf wird das Reaktionsgemisch auf 100 k zerkleinertes Eis unter gutem Rühren gegossen, wobei, um eine Erwärmung zu vermeiden, noch von außen gekühlt werden muß. Der Nitrokörper scheidet sich dann in fein kristallinischer Form, schwach gelb gefärbt aus, wird in geeigneter Weise abfiltriert und kann als solcher unmittelbar zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Neue Arzneimittel.

Reinigung sulfonierter Schwefelverbindungen der Mineralöle. Nach Hell & Cp. (D. R. P. Nr. 161 663) entsteht bei Einwirkung von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf Mineralöle, welche schon von Natur aus oder erst durch künstliche Mittel einen Gehalt an sulfidisch gebundenem Schwefel besitzen, ein Reaktionsprodukt, das nach seiner Neutralisation mit anorganischen Basen ein Gemisch bildet von Sulfosalzen, sulfonartigen Körpern, anorganischen schwefligsauren und schwefelsauren Salzen und von chemisch noch nicht definierten Substanzen. Zur weiteren Verarbeitung dieses Reaktionsgemisches ist die Abscheidung der anorganischen Salze notwendig. Diese wird am besten durch Dialysieren des Reaktionsgemisches vor oder nach der Neutralisierung geschehen, wobei die organischen Substanzen als kolloidale Körper im Dialysator zurückbleiben. Die Lösung wird nun eingedampft, darauf mit Ätheralkohol ausgezogen und diese Lösung wieder eingedampft.

Verfahren zur Darstellung geschwefelter Kohlenwasserstoffe der Compagnie Morana (D. R. P. Nr. 162 059) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde und Ketone in Gegenwart von Metallsulfiden, Polysulfiden oder Sulfhydraten aufeinander einwirken läßt. — Läßt man auf 120 g Acetophenon 100 g einer 40proz. Formaldehydlösung in Gegenwart einer Lösung von 400 g Natrium- oder 200 g Kaliumsulfid oder 140 g Kaliumsulfhydrat in 3 k Wasser einwirken, so erhält man ein schwach gelb gefärbtes, zähes Öl der Formel C_9H_8S, welches mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und so von noch nicht umgewandeltem Acetophenon getrennt werden kann. — Ersetzt man das Acetophenon durch 180 g Benzophenon, so erhält man

weiße Nadeln, welche sich in Alkohol leicht lösen, bei 36⁰ schmelzen und denen die Formel $C_{13}H_{10}S$ zukommt. Es ist hierbei ratsam, die Reaktion in alkoholischer Lösung vorzunehmen. Ausbeute etwa 55 Proz. — Bringt man 60 g Aceton und 145 g Citral mit den angeführten Lösungen der Metallschwefelverbindungen in Reaktion, so erhält man ein gelb gefärbtes, schwach lauchartig riechendes Öl der Formel $C_{13}H_{20}S$, das unter 12 mm Druck bei 150 bis 153⁰ siedet. Ausbeute 75 Proz. Die nach diesem Verfahren dargestellten Körper sollen in der Pharmacie Verwendung finden.

Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender, wasserlöslicher, aromatischer Kohlenwasserstoffe der Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle (D. R. P. Nr. 155 288) ist dadurch gekennzeichnet, daß die unter Zusatz von Alkali mit Druckluft oder Ozon vorbehandelten aromatischen Kohlenwasserstoffe mit den nach Pat. 122 451 hergestellten wasserlöslichen Mineralöl-Harzölmischungen bei einer Temperatur von 50 bis 70⁰ ebenfalls unter Anwendung von Druckluft vermischt werden, worauf das so erhaltene Gemisch noch in Druckdestillierapparaten einem Druck von $^1/_2$ bis 1 Atm. ausgesetzt und langsam abgekühlt wird. — Es werden z. B. 25 T. Benzol im Druckluftapparat auf 50⁰ gebracht, 1 bis 2 Proz. Lauge und wenig Wasser zugefügt und während 15 bis 20 Minuten unter Durchleitung von Luft innig gemischt. Hierauf läßt man 75 T. des auf 40 bis 50⁰ erwärmten wasserlöslichen Mineral- oder Harzöls in dünnem Strahl zufließen und erwärmt auf 70⁰, worauf man das Einleiten der Luft unterbricht und abkühlen läßt. Während des Abkühlens wird bei etw. Trübung der Druckdestillierapparat benutzt.

Zur Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Chlornaphthalin und Seife löst L. Schwabe (D. R. P. Nr. 163 663) chloriertes Naphthalin in der durch Einwirkung von wässerigem Alkali erhältlichen Lösung von mit Chlor behandelter Ölsäure durch Erwärmen auf.

Zur Herstellung von Desinfektionsflüssigkeiten löst L. Schachtel (D. R. P. Nr. 164 793) Alpha- oder Beta-Naphtol oder Gemenge derselben mit Alkalicarbonat gleichzeitig in Wasser auf.

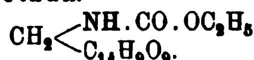
Verfahren zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, schwach riechenden, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholzteer, von H. Noerdlinger (D. R. P. Nr. 163 446), ist dadurch gekennzeichnet, daß man rohen Buchenholzteer unter Erwärmen auf etwa 120 bis 150⁰ so lange mit Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt, bis das zurückbleibende Produkt sich in verdünnten Alkalilösungen löst. — 100 k gewöhnlichen käuflichen Buchenholzteers, der von Wasser durch Absitzenlassen möglichst vollständig getrennt worden war, wurden unter fortgesetztem Durchblasen von Luft und unter Erhitzen auf etwa 120 bis 150⁰ so lange mit Luft behandelt, bis eine entnommene Teerprobe sich als mit Alkali voll-

kommen verseiflich erwies. — Das Produkt und seine Salze sollen ihrer antiseptischen und antiparasitären Eigenschaften wegen zu medizinischen und pharmazeutischen Zwecken, zur Herstellung von Viehwaschmitteln, antiseptischen und billigen Gebrauchsseifen, von dunklen Farblacken, Sikkativen, Imprägnier- und Isoliermitteln u. dgl. dienen.

Verfahren zur Darstellung eines fast geruchlosen, nicht färbenden, ungiftigen alkalilöslichen und reizlosen Produktes aus Holzteer von K. A. Lingner (D. R. P. Nr. 161 939) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf Holzteer Formaldehyd bei Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken läßt. — 108 g Holzteer, durch Abgießen und Filtrieren von den festen Beimengungen befreit, werden mit 75 g 40proz. Formaldehydlösung gemischt und der Einwirkung eines Kondensationsmittels, wie Salzsäure, schweflige Säure oder Schwefelsäure, ausgesetzt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich alsbald eine harzartige, zähe Masse aus, die sich zu einem festen Klumpen zusammenballt. Diese wird von der geringen Menge schwarzbrauner Flüssigkeit getrennt, mit Sodalösung wiederholt ausgekocht, dann in Natronlauge gelöst und aus der so erhaltenen dunkelschwarzbraun gefärbten klaren Lösung mit verdünnten Säuren wieder ausgefällt. Die ausgeschiedene Masse wird ausgewaschen, gepreßt und getrocknet und bildet ein leichtes, schwammiges Pulver von schwach gelbbrauner Farbe, das in Wasser unlöslich, in hochprozentigem Alkohol dagegen leicht löslich ist. Es besitzt die arzneilichen Wirkungen des Teers, ohne dessen unangenehme Nebenwirkungen zu zeigen, und soll in ähnlicher Weise wie Teer selbst verwendet werden.

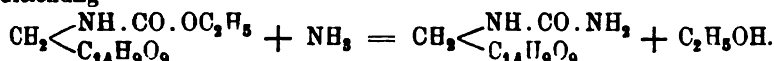
Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen von A. Voswinkel (D. R. P. Nr. 160 273) besteht darin, daß man auf molekulare Mengen von Tannin oder anderen Gerbstoffen und Carbamid bez. Urethanen Formaldehyd bez. Paraformaldehyd oder Methylal event. unter Zusatz von Kondensationsmitteln einwirken läßt. — 32 T. Tannin werden mit 6 T. Harnstoff in 200 T. Wasser gelöst, man gibt zu dieser Lösung 32 T. einer 40proz. Formaldehydlösung und läßt 4 bis 5 Tage stehen. Es scheidet sich sehr bald ein harziges Reaktionsprodukt ab, welches nach einigen Tagen erstarrt. Das abgeschiedene feste Einwirkungsprodukt wird abgepreßt, zerkleinert, nochmals gut ausgewaschen und vorsichtig getrocknet. — Zu den obigen Mengenverhältnissen gibt man 30 T. 25proz. Salz- oder Schwefelsäure. Formaldehyd kann in obigen Beispielen durch Formaldehyd bildende Körper, wie Paraformaldehyd, Methylal ersetzt werden. — Das erhaltene Reaktionsprodukt wird durch Waschen gereinigt und getrocknet. — Wie Carbamid, so vereinigen sich auch die Urethane mit Tannin in Gegenwart von Formaldehyd, und zwar ausschließlich zu einer Methylenverbindung. Diese Kondensation geht hier ohne Anwesenheit von Säuren nicht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Zu der Darstellung ersetzt man im 2. Beispiel die 6 T. Carbamid

durch 8,9 T. Äthylurethan und erhält so in quantitativer Weise Methylentanninurethan.



$$CH_2<^{NH.CO.OC_2H_5}_{C_{14}H_9O_9}.$$

Behandelt man diese Verbindung mit wässerigem alkoholischem oder kohlensaurem Ammoniak bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, so kommt man zu dem Methylentannincarbamid gemäß der Gleichung



$$CH_2<^{NH.CO.OC_2H_5}_{C_{14}H_9O_9} + NH_3 = CH_2<^{NH.CO.NH_2}_{C_{14}H_9O_9} + C_2H_5OH.$$

Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Produkt durch Säuren gefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. — Das Methylentannincarbamid kommt erst im alkalischen Darm zur Resorption und Wirkung. Insbesondere ist die günstige Beeinflussung bei akuten Darmkatarrhen auffallend, was vielleicht auf die baktericide Wirkung des auftretenden Formaldehyds zurückzuführen ist. Das Methylentannincarbamid wie auch das Methylentanninurethan eignen sich außerdem zur externen Anwendung ganz besonders, da sie keine korrodierende Wirkung auf die Schleimhäute ausüben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 164 612) wurde gefunden, daß in diesem Verfahren Harnstoff durch Thioharnstoffe unter Erzielung neuer Methylenverbindungen ersetzt werden kann. Die Kondensation geht hier etwas schwerer vor sich, man arbeitet daher zweckmäßig mit Kondensationsmitteln. Zur Herstellung dieser Thioharnstoffderivate werden z. B. 32 T. Tannin in 100 T. Wasser gelöst; es werden zu dieser Lösung 50 T. 25proz. Salzsäure so zugefügt, daß eine klare Lösung verbleibt. Diesem Gemisch fügt man eine Lösung von 7,5 T. Thioharnstoff in 50 T. Wasser und sodann 32 T. einer 40proz. Formaldehydlösung zu. Nach einiger Zeit beginnt Trübung und Abscheidung des Kondensationsproduktes. Isoliert und getrocknet bildet es ein lockeres gelbbraunes Pulver, das unlöslich in Aceton und schwer löslich in Alkohol ist. In kohlensauren Alkalien löst sich das Pulver leicht mit brauner Farbe auf. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 190 bis 200°. Bei Aufbewahren des gut getrockneten Methylentanninthioharnstoffes entwickelt derselbe allmählich Schwefelwasserstoff. Die Analyse stimmt zur Formel $C_{16}O_9H_{14}N_2S$. — Verwendet man an Stelle des Thioharnstoffes 11,6 T. Thiosinamin, so gelangt man zu dem Methylentanninthiosinamin. Es scheidet sich zunächst als dickes Öl ab, welches jedoch nach einigen Tagen zu einer festen Masse erstarrt. In seinem chemischen Verhalten schließt sich dieses eng dem Thioharnstoffderivat an. Sein Geruch erinnert an Knoblauch. — Ersetzt man den Schwefelharnstoff durch 9 T. Methylthioharnstoff, so erhält man den Methylentanninmethylthioharnstoff zunächst als dickes Öl, welches jedoch nach kurzer Zeit erstarrt. — Bei Verwendung von 10,4 T. Äthylthiocarbamid verbleibt das Methylentanninäthylthiocarbamid. Diese neuen Methylenverbindungen ergeben dieselben therapeutischen Erfolge

wie die gemäß dem Hauptpatent darstellbaren Produkte, sie sind aber insbesondere für externe Anwendung noch besser verwendbar und sollen daher als Arzneimittel Verwendung finden.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 165 980) wurde gefunden, daß das Tannin auch befähigt ist, sich mit aliphatischen Säureamiden und Formaldehyd zu Methylen-Tannin-Säureamiden zu kondensieren. Diesen Produkten kommt die nachstehende allgemeine Formel zu $CH_2<^{NH.CO.R}_{C_{14}H_9O_9}$. Die Kondensation geht hier wesentlich langsamer vor sich; man arbeitet daher am besten mit Kondensationsmitteln. — Es werden z. B. 32 T. Tannin in 250 T. Wasser gelöst und dieser Lösung 30 T. 25proz. Salzsäure zugesetzt. Sodann mischt man 4,5 T. Formamid und 32 T. 40proz. Formaldehyd hinzu. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nach einiger Zeit krustig ab. Nach dem Zerkleinern, Auswaschen und Trocknen bildet das Methylen-Tannin-Formamid ein hellbraunes Pulver, welches in Wasser wie in Alkohol unlöslich ist. — Treten an Stelle des Formamids in obigem Beispiel 5,9 T. Acetamid, so erhält man das Methylen-Tannin-Acetamid als ein hellbraunes Pulver. Die neuen Produkte weisen ähnliche therapeutisch wertvolle Eigenschaften auf wie die Harnstoffderivate und sollen deshalb gleichfalls arzneiliche Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid oder Acetamid von Kalle & Co. (D. R. P. Nr. 164 610) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf genannte Säureamide Formaldehyd, vorteilhaft in Form von Trioxymethylen oder Paraformaldehyd, ohne Verwendung eines Kondensationsmittels in der Wärme einwirken läßt. — Es werden z. B. 300 g Trioxymethylen oder die berechnete Menge Paraformaldehyd mit 450 g Formamid innig gemischt und 10 bis 20 Minuten in einem geschlossenen Gefäße auf 120 bez. 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die entstandene Flüssigkeit filtriert. — Mit der gleichen Menge Trioxymethylen oder Paraformaldehyd werden 590 g Acetamid verrieben und entweder in einem Kolben im Ölbade oder im geschlossenen Gefäße 10 bis 20 Stunden auf 120 bez. 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die entstandene Flüssigkeit filtriert. Die Verbindungen bilden sirupöse, wasserhelle, durchsichtige Flüssigkeiten, die in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich sind, hingegen sich in Äther nicht lösen; sie lassen sich ferner weder unter normalen Druck noch im Vakuum unzersetzt destillieren. Die Analysen stimmen auf die Formeln:



$H.CO.NH.CH_2(OH)$ (Verbindung aus Formamid), $CH_3.CO.NH.CH_2(OH)$ (Verbindung aus Acetamid).

Die neuen Verbindungen sollen mit Rücksicht auf ihre antiseptische und harnsäurelösende Wirkung als therapeutische Mittel Anwendung finden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 164 611) läßt man Trioxymethylen auf Formamid oder Acetamid längere Zeit bei höherer Temperatur ein-

wirken, wobei man vorteilhaft auf 1 Mol. des polymeren Formaldehyds 2 Mol. Säureamid anwendet. 30 g Trioxytrimethylen und 118 g Acetamid werden mehrere Stunden auf 150 bis 160° im geschlossenen Gefäße erhitzt. Nach dem Erkalten wird dann noch einige Zeit bei Luftzutritt erwärmt, worauf dann beim nochmaligen Erkalten das Methylendiacetamid auskristallisiert. Durch einmaliges Umlösen aus absolutem Alkohol wird es in reiner Form erhalten. In derselben Weise wird aus Formamid die entsprechende Methylenverbindung dargestellt.

Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd. Nach F. Henschke (D. R. P. Nr. 157 553) gelingt es durch Einwirkung von Formaldehyd unter Verwendung von Alkalien als gleichzeitiges Kondensations- und Lösungsmittel, unter Erwärmen eine Verbindung herzustellen, welche nicht die übelriechenden und ätzenden Eigenschaften der Carbolsäure hat, und in Form ihrer alkalischen Lösung als Desinfektionsmittel Verwendung finden soll. — Das Produkt hat, wie die bakteriologischen und therapeutischen Versuche ergeben haben, vorzügliche antibakterielle und antiparasitäre Wirkung. — 200 g Phenol werden mit 100 g Kalilauge 40° Bé. und 400 g Formaldehydlösung im Autoklaven auf etwa 100° erwärmt. Es findet eine heftige Reaktion statt, und der Druck steigt auf 1/2 bis 1 Atm. Nach Beendigung der Reaktion erhält man eine braune Flüssigkeit, welche sich beim Mischen mit Wasser trübt, sich jedoch bei Zusatz von Kalilauge in Wasser klar löst. Das Reaktionsgemisch wird sodann so lange auf dem Dampfbade am Rückflußkühler erwärmt, bis der Phenolgeruch verschwunden ist und die Flüssigkeit eine rotbraune Farbe annimmt. Die Flüssigkeit wird in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und sodann Salzsäure zugesetzt. Es fällt ein pulverförmiger Körper aus, welcher auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet wird. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit angesäuertem Wasser wird das Pulver aschefrei erhalten.

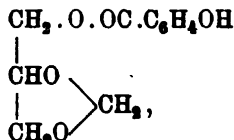
Zur Darstellung fester Formaldehydlösungen löst R. Grobler (D. R. P. Nr. 163 323) gewöhnliche oder ausgetrocknete, neutrale oder saure Natronseife aus beliebiger Fettsäure in wässeriger Formaldehydlösung in der Wärme so lange auf, bis eben in der Kälte Erstarrung eintritt.

Zur Herstellung einer Jodphenolformaldehydverbindung läßt F. Henschke (D. R. P. Nr. 157 554) auf das Reaktionsprodukt aus Phenol und Formaldehyd Jod in alkalischer Lösung einwirken und fällt die gebildete Jodverbindung aus ihrer alkalischen Lösung mittels Säure aus. — 200 g Phenol werden im Autoklaven mit 100 g Kalilauge 40° Bé. und 400 g Formaldehydlösung auf 100° erwärmt. Es findet eine heftige Reaktion statt und der Druck steigt auf 1/2 Atm. Nach Beendigung der Reaktion wird so lange auf dem Dampfbade erwärmt, bis Säure aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit keinen klebrig harzartigen Körper, sondern einen voluminösen, farblosen Niederschlag ausfällt. Diese rotbraun gefärbte alkalische Lösung der

Phenolformaldehydverbindung wird zum Zwecke des Jodierens mit einer Lösung von 50 g Jod in 100 g Jodkali versetzt. Es entsteht nach dem Jodzusatz eine tief violette Flüssigkeit, aus welcher durch Ansäuern ein intensiv gelb gefärbter Körper ausgefällt wird. Letzterer wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und bei einer Temperatur von 15 bis 20° getrocknet.

Methylenoxyuvitinsäure erhält die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 158716) durch Einwirkung von Formaldehyd oder dessen Polymeren auf Oxyuvitinsäure. 200 g Oxyuvitinsäure werden in 1,5 k konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit 40 g Paraformaldehyd versetzt und einige Stunden sich selbst überlassen. Hierauf wird die Lösung auf Eis gegossen, die Masse abgesaugt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und aus etwa 50proz. Alkohol umkristallisiert. Man kann auch, wenn auch weniger vorteilhaft, Formaldehydlösung anwenden.

Zur Darstellung von Salicylsäureglycerinformalester verestert dieselbe Chemische Fabrik auf Aktien (D.R.P. Nr. 163518) Salicylsäure mit Glycerinformal. Verestert man Glycerinformal mit Salicylsäure, so gelangt man zu dem Salicylsäureglycerinformalester



der insbesondere als lokales Antirheumaticum geeignet ist. — In 10 k Glycerinformal (Ann. 289, 29) werden 3 k Salicylsäure in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Es wird in Wasser gegossen, das Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt.

Das Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden und negativ substituierten Essigsäuren von E. Knoevenagel (D. R. P. Nr. 164296) ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von aliphatischen Aldehyden cyklische Aldehyde (Pat. 156560) mit den gleichmolekularen Mengen negativ substituierter Essigsäuren der Formel $X.CH_2.CO_2H$ mit Hilfe einer zur Neutralisation der Säuren unzureichenden Menge von Ammoniak oder primären und sekundären Aminen kondensiert. — Beispielsweise erhält man Benzalmalonsäure vom Schmelzpunkt des Rohprodukts 187 bis 190° in 80 Proz. der theoretischen Ausbeute, wenn gleiche Teile Benzaldehyd (1 Mol.) und Malonsäure (1 Mol.) mit $^1/_{10}$ T. malonsaurem Ammoniak mehrere Stunden auf dem Wasserbade auf etwa 60° erhitzt werden. Wird die Temperatur in diesem Falle bis zum lebhaften Sieden des Wasserbades gesteigert, so entsteht insbesondere mit Piperidin (schon

bei Gegenwart von etwa $^1/_{40}$ T.) unter Kohlensäureabspaltung Zimmtsäure. — Aus molekularen Mengen Anisaldehyd und Malonsäure entsteht bei mehrstündigem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade in Gegenwart von etwa $^1/_{20}$ Mol. Amylamin die Anisylidenmalonsäure in nahezu theoretischer Ausbeute. Schmelzpunkt des Rohprodukts 185°. — In gleicher Weise entsteht: aus Zimmtaldehyd, Malonsäure und Diäthylamin Cinnamylidenmalonsäure. Schmelzpunkt des Rohprodukts etwa 194°. Ausbeute 95 Proz. der Theorie, — aus Salicylaldehyd und Malonsäure mit Piperidin Cumarincarbonsäure. Schmelzpunkt des Rohprodukts 183°. Ausbeute etwa 80 Proz., — aus Furfurol, Malonsäure und Amylamin Furfuralmalonsäure. Schmelzpunkt 185 bis 187°. Ausbeute etwa 80 Proz. — An Stelle der Malonsäure können auch andere negativ substituierte Essigsäuren, wie Cyanessigsäure, Acetessigsäure, Benzoylessigsäure, Acetondicarbonsäure u. s. w. benutzt werden. — Beispielsweise werden aus 5 T. Benzaldehyd, 4 T. Cyanessigsäure und etwa $^1/_{20}$ T. Amylamin bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ungefähr 75 Proz. Benzalcyanessigsäure vom Schmelzpunkt 180 bis 183° erhalten. — Anisilydencyanessigsäure entsteht aus Anisaldehyd und Cyanessigsäure in gleicher Weise mittels Amylamin oder Piperidin in theoretischer Ausbeute. Schmelzpunkt 227°. — Furfurylidencyanessigsäure wird aus Furfurol, Cyanessigsäure und Piperidin bei etwa halbstündigem Erhitzen auf 125° in quantitativer Ausbeute erhalten. Schmelzpunkt 219 bis 220°. — Die nach diesem Verfahren darstellbaren Körper sollen pharmazeutischen Zwecken dienen.

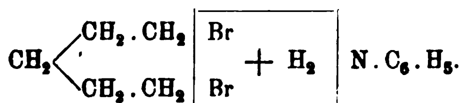
Darstellung eines in Wasser löslichen Polychlorals. S. Gärtner (D. R. P. Nr. 165 984) hat gefunden, daß man durch Einwirkung von Pyridin oder anderen Aminen auf Chloral in der Kälte und Behandeln des Produktes mit Mineralsäuren zu einem einheitlichen und beständigen Polychloral $(C_2OHCl_3)_x$ gelangt, welches hypnotische Wirkung besitzt und ein sehr brauchbares Schlafmittel bildet. Zur Darstellung dieses Polychlorals versetzt man beispielsweise Chloral unter energischer Kühlung mittels Eis und Rühren tropfenweise mit Pyridin, bis die Masse zu erstarren beginnt, und rührt dann weiter, bis sie völlig hart geworden ist. Sodann zerkleinert man rasch die schneeweiße Masse und schüttelt sie etwa 50 Minuten lang mit der Hälfte ihres Gewichtes an verdünnter Salzsäure oder anderen Säuren, saugt die Flüssigkeit von dem Unlöslichen sofort scharf ab und wäscht mit kaltem Wasser nach, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert. Das erhaltene Produkt preßt man gut ab, zerkleinert und trocknet es (zweckmäßig im Vakuum) über konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd. An Stelle von Pyridin kann man auch andere Amine, wie Allylamin u. s. w., zum Polymerisieren des Chlorals verwenden.

Zur Darstellung eines sich nicht verfärbenden Salzes des Eserins behandelt E. Merck (D. R. P. Nr. 166 310) Eserin mit schwefliger Säure. Eserin wird in Äther gelöst und daraus

mit der berechneten Menge frisch destillierter, wässeriger, schwefliger Säure ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wird eingedampft und der hinterbleibende Rückstand nach dem Erkalten gepulvert. Das Eserinsulfit ist ein weißes Pulver, welches sich in Wasser und Weingeist leicht löst. 0,5 g Eserinsulfit verbrauchen 21 cc $^1/_{10}$ Jodlösung, woraus sich ein Gehalt von 13,4 Proz. an schwefliger Säure berechnet, während die Formel $(C_{15}H_{21}N_3O_2)_2H_2SO_3$ 13 Proz. verlangt. — Fein gepulvertes Eserin wird mit frisch destillierter, schwefliger Säure neutralisiert und die so entstandene wässerige Lösung wie vorher weiter behandelt.

Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Dihalogenverbindungen und von Imidchloriden bez. den durch Einwirkung von Wasser daraus entstehenden Acylverbindungen von E. Merck (D. R. P. Nr. 164365) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Benzoyl- oder andere aromatische Acidylverbindungen von sekundären cyklischen Basen mit Phosphorpentahalogeniden erhitzt. — Die so erhaltenen Verbindungen sollen dazu dienen, eine Reihe von hydroaromatischen Substanzen darzustellen, welche als Riechstoffe Verwendung finden können. Weiter sollen z. B. Verbindungen hergestellt werden, die sich durch ihre physiologische Wirkung auszeichnen. Hier sei nur das Hexamethylendiamin genannt, welches in dieser Beziehung bekanntlich dem Piperazin und Urotropin ähnlich ist. Man erhält es leicht aus der Verbindung $C_6H_5CO.NH(CH_2)_5.CN$ durch Reduktion und Verseifung. — 100 g Benzoyltetrahydrochinolin vom Schmp. 78° werden in einem geräumigen Kolben mit 95 g Phosphorpentachlorid versetzt und im Ölbade $^3/_4$ Stunden auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man das etwa dreifache Volumen Eiswasser zu, erwärmt nach dem Zerstören des Phosphoroxychlorids auf dem Wasserbade und setzt das gleiche Volumen 90proz. Alkohol zu. Beim Erkalten erfüllt sich die braun gefärbte alkoholische wässerige Lösung mit einem Kristallbrei der neuen Benzoylverbindung, die durch scharfes Absaugen von nicht ausgefällten öligen Produkten befreit wird. — 100 g Benzoylpiperidin werden in einem Destillierkolben mit 225 g Phosphorpentabromid versetzt und mit freier Flamme schwach erwärmt. Die Reaktion tritt bedeutend schneller ein als beim Phosphorpentachlorid, und man erhält eine homogene braune Flüssigkeit, welche im Vakuum destilliert wird. Bei 12 mm Druck beginnt die Flüssigkeit bei 72° zu sieden und geht bis etwa 120° über. Zum Schlusse schlägt sich am Halse und im Kühlrohre des Destillierkölbchens ein fester gelblicher Körper in geringer Menge nieder. Sobald keine Flüssigkeit mehr übergeht, unterbricht man die Destillation und gießt das Destillat, dessen Menge 265 bis 270 g beträgt, in Eiswasser, wodurch das aus dem Phosphorpentabromid gebildete Phosphoroxybromid zerstört wird. Das zurückbleibende schwach gelb gefärbte Öl wird mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und von Äther befreit. Es zeigt intensiven Geruch nach Benzonitril und 1.5-Dibrompentan. Erwärmt man es auf dem Wasserbade mit Anilin, so tritt sehr schnell eine Reaktion ein,

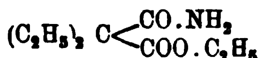
welche zur Bildung des bei 258° siedenden N-Phenylpiperidins führt.



Zur Isolierung des reinen Dibrompentans kann man das Gemenge mit Bromwasserstoff verseifen und das Dibromid von der Benzoesäure abdestillieren.

Zur Darstellung von Guanin behandelt E. Merck (D. R. P. Nr. 162336) 2-Cyanamino-4.5-diamino-6-oxypyrimidin längere Zeit mit Ameisensäure in der Wärme. Das Guanin soll zur synthetischen Darstellung wertvoller Purinbasen, wie Caffein u. dgl., dienen. — 50 g 2-Cyanamino-4.5-diamino-6-oxypyrimidin werden mit 600 g 90proz. Ameisensäure 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das anfangs auskristallisierende ameisensaure Salz der Base geht bald in Lösung und erst beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Kristallbrei, der aus ameisensaurem Guanin besteht. Man trennt die Kristalle von der Mutterlauge und reinigt die Substanz durch mehrmaliges Auflösen in heißer Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure.

Zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäurederivaten behandelt E. Merck (D. R. P.) die entsprechenden Cyandialkylacetverbindungen mit konzentrierten anorganischen Sauerstoffsäuren. — Die Dialkylmalonylamidverbindungen eignen sich sehr gut zur Kondensation mit Harnstoff, Guanidin u. s. w. zu den therapeutisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren oder ihren Derivaten. Sie sollen daher auch zur Darstellung dieser Verbindungen Verwendung finden. — Erhitzt man z. B. 1 T. des bei 121° schmelzenden Cyandiäthylacetamids mit 5 bis 6 T. konzentrierter Schwefelsäure, der man am besten 1 bis 2 T. Wasser zusetzt, 1 Stunde auf dem Wasserbade und gießt hierauf die Lösung in Wasser, so scheidet sich Diäthylmalonamid kristallinisch ab. Dieses kann durch Lösen in siedendem Wasser leicht gereinigt werden. Es ist sublimierbar und schmilzt bei 220° (unkorr.). — Auf dieselbe Weise entsteht aus dem bei 153° schmelzenden Cyandipropylacetamid das bei 214° schmelzende Dipropylmalonamid. — Die Cyandialkylessigester werden durch konzentrierte Schwefelsäure in Dialkylmalonaminsäureester umgewandelt. Der Diäthylmalonaminsäureester

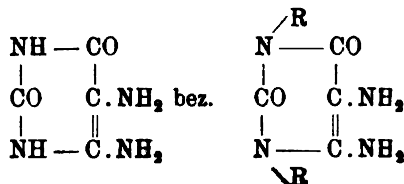


bildet farblose Prismen, die bei 79° schmelzen und besonders in der Wärme in Äther, Weingeist, Essigäther und Benzol leicht löslich sind.

Verfahren zur Darstellung von Cyanderivaten des Pyrimidins von E. Merck (D. R. P. Nr. 158591) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dicyandiamid mit Acetessigester, Malonsäureester, Cyanessigsäureester oder den Substitutionsprodukten dieser Ester

mit Hilfe von alkalischen Mitteln kondensiert. — Man kann die gesamte Cyanamidgruppe durch Sauerstoff ersetzen und gelangt auf diese Weise auch wieder zu Barbitursäuren, so daß das Verfahren auch einen neuen Weg zur Herstellung dieser Verbindungen darstellt, was bei der Wohlfeilheit des Dicyandiamids von Bedeutung ist. Durch Abspaltung des Cyans allein und gleichzeitige Anfügung des Glyoxalinringes an den Pyrimidinring kann man sehr wertvolle Körper der Purinreihe erhalten. — 4,9 k metallisches Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung zunächst 13,9 k Acetessigester und alsdann 9 k in absolutem Alkohol gelösten Dicyandiamids hinzugegeben. Man erhält das Gemisch 4 Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden, saugt sonach das Natriumsalz des Pyrimidins, das sich unterdessen teilweise abgeschieden hat, ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird mit dem Abgesaugten vereinigt und das Ganze mit wenig Wasser aufgenommen. Beim Ansäuern mit Essigsäure (entspr. 13,2 k Eisessig) scheidet sich das Cyanamino-4.methyl-6.oxypyrimidin aus der wässerigen Lösung in farblosen Kristallen ab. Der Körper schmilzt sehr unscharf bei etwa 265° unter Zersetzung.

Verfahren zur Darstellung von 4, 5-Diamino-2, 6-dioxypyrimidinen von der Formel



aus den entsprechenden 4-Amino-5-isonitroso-2, 6-dioxypyrimidinen von E. Merck (D. R. P. Nr. 161 493) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion in saurer Lösung durch Metalle vornimmt. — Es werden z. B. 5 T. 3-Methyl-4-amino-5-isonitroso-2, 6-dioxypyrimidin mit 50 bis 100 T. 20proz. Schwefelsäure angerührt und sodann etwa 5 T. Zinkstaub eingetragen. Man hält die Temperatur der Flüssigkeit zwischen 20 bis 30°. Die rote Farbe des Isonitrosokörpers verschwindet allmählich, während sich die Flüssigkeit mit weißen Kriställchen des Diaminosulfates anfüllt. Nach beendeter Reduktion wird abgesaugt, das ungelöste 3-Methyl-4, 5-diamino-2, 6-dioxypyrimidinsulfat durch Lösen in heißem Wasser von dem zurückbleibenden Zinkstaub getrennt und aus den vereinigten Laugen die Base durch Ammoniak gefällt. Sie wird auf obige Weise in so gut wie theoretischer Ausbeute und in Gestalt hellgelblicher Kriställchen erhalten. — 5 T. 4-Amino-5-isonitroso-2, 6-dioxypyrimidin werden mit 50 bis 100 T. 20proz. Schwefelsäure übergossen und mit 5 bis 10 T. Eisen versetzt, indem für stete Bewegung und Kühlung der Flüssigkeit Sorge getragen wird. Die Reduktion geht hierbei glatt von statten, indem sich gleichzeitig das fast unlösliche

4, 5-Diamino-2, 6-dioxypyrimidinsulfat abscheidet. Dieses wird durch Abschlemmen oder auf andere geeignete Weise von den zurückbleibenden Eisenteilen getrennt. — An Stelle von Eisen oder Zink als Reduktionsmittel können auch andere geeignete Metalle, an Stelle von Schwefelsäure andere Säuren Verwendung finden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 166 267) reduziert man diese Verbindungen elektrolytisch. Man löst 1 k 3-Methyl-4-amino-5-isonitroso-2.6-dioxypyrimidin in etwa 20 k 60proz. Schwefelsäure, bringt diese Lösung in den Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle und reduziert mit einem Strom von 3 A/qd Kathodenfläche bei Verwendung einer Bleikathode. Nach Durchgang der genügenden Strommenge übersättigt man mit Ammoniak und erhält so das 3-Methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin.

Verfahren zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2.4-Diimino-6-oxypyrimidinen aus dialkylierten Cyanessigestern und Guanidin von E. Merck (D. R. P. Nr. 162 657) ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Alkaliamide oder freie Alkalimetalle verwendet. — Zu einem innigen Gemisch von 11 T. Natriumamid und 10 T. trockenem, salzsaurem Guanidin werden 17 T. Diäthylcyanessigester gegeben. Die Masse erwärmt sich bald von selbst, durch Kühlung von außen wird die Reaktion in mäßigen Grenzen gehalten. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird 5 bis 6 Stunden auf 100 bis 120° erwärmt. Die Schmelze wird hierauf in Wasser gelöst und das gebildete Diäthyl-2.4-diimino-6-oxypyrimidin in bekannter Weise isoliert. Dieses kann nach einmaliger Reinigung durch den Schmelzpunkt sowie durch Überführung in die bekannte C-C-Diäthylbarbitursäure identifiziert werden. — An Stelle von salzsaurem Guanidin können auch andere geeignete Salze oder die freie Base Verwendung finden; ebenso kann die Reaktion anstatt in beschriebener Weise in Gegenwart von Benzol oder anderer indifferenter Lösungsmittel ausgeführt werden. — 17 T. Diäthylcyanessigester werden für sich oder bei Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels, wie trockenes Benzol o. dgl., mit 6,9 T. fein verteilten Natriums und 10 T. salzsauren Guanidins oder der entsprechenden Menge freier Base versetzt. Die Reaktion wird, wenn nötig, durch Erwärmen eingeleitet und durch Kühlung gemäßigt. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird nahezu alles Natrium aufgenommen und das gebildete Diäthyl-2.4-diimino-6-oxypyrimidin in üblicher Weise isoliert.

Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine) von E. Merck (D. R. P. Nr. 165 561) besteht darin, daß man ein Gemisch von Cyanessigester mit Harnstoffen der Formel $R_1.NH.CO.NH.R_2$ (R_1 und R_2 = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl) durch Einwirkung von Alkaliamid kondensiert. — 20 T. trockener Harnstoff werden mit der gleichen Menge Natriumamid innig gemischt und mit 20 T. Xylol übergossen. Unter guter Kühlung von außen läßt man so-

dann 20 T. Cyanessigester hinzufließen. Nachdem die hauptsächlichste Reaktion vorüber, wird das Reaktionsprodukt mehrere Stunden auf 100 bis 120° erwärmt. Die blasige, trockene Schmelze wird sodann unter sorgfältigem Vermeiden allzu starken Erhitzens mit Wasser aufgenommen. Nachdem das Xylol in geeigneter Weise entfernt, fällt man das 4-Amino-2, 6-dioxypyrimidin aus der Lösung seines Natronsalzes durch Zusatz von Essigsäure oder auf andere geeignete Weise. — Ein inniges Gemisch gleicher Teile trockenen symmetrischen Dimethylharnstoffes und Natriumamid wird mit Cyanessigester behandelt. Es entsteht hierbei in glatter Reaktion das Natronsalz des 1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxy-4-aminopyrimidin, welches sodann in bekannter Weise auf die freie Base verarbeitet wird. — Molekulare Mengen von Cyanessigester und Methylharnstoff werden in beschriebener Weise in Reaktion gebracht. Durch Auflösen der entstandenen Natronschmelze in Wasser und Fällen mit Essigsäure erhält man 3-Methyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin in vorzüglicher Ausbeute.

Zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidinen) wird nach E. Merck (D. R. P. Nr. 165562) die Kondensation von Cyanessigester mit Harnstoffen der Formel $R_1.NH.CO.NH.R_2$ (R_1 und R_2 = Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste) durch die freien Alkalimetalle oder deren Alkoholate bewirkt. — Es werden z. B. 113 T. Cyanessigester mit der zwanzigfachen Menge Alkohol, in der 46 T. Natrium gelöst worden sind, versetzt. Nach Zugabe von 58 T. Harnstoff wird das Gemisch mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktionsmasse wird sodann neutralisiert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Base durch Essigsäure in Freiheit gesetzt. — 113 T. Cyanessigester werden unter guter Kühlung zu 200 T. Xylol, in welchen 46 T. Natrium fein verteilt sind, gefügt und 70 T. Methylharnstoff zugegeben. Das Natrium geht zum größten Teile in Lösung. Darauf wird noch mehrere Stunden auf etwa 100 bis 120° erwärmt. Sodann wird die braungelbe Schmelze vorsichtig mit Wasser aufgenommen, das Xylol entfernt und das gebildete 3-Methyl-4-amino-2, 6-dioxypyrimidin mit Essigsäure gefällt. — 113 T. Cyanessigester werden mit 88 T. symmetrischem Dimethylharnstoff und 46 T. Natrium in Reaktion gebracht. Es entsteht hierbei das Natriumsalz des 1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxy-4-aminopyrimidins, aus welchem die freie Base in bekannter Weise isoliert werden kann. — Molekulare Mengen von Cyanessigester und Äthylharnstoff werden durch Natriumäthylat kondensiert. Aus der durch Abdestillieren des Alkohols und Aufnehmen in Wasser entstehenden Lösung des Natriumsalzes fällt auf Zusatz von Essigsäure das Monoäthyl-2, 6-dioxy-4-aminopyrimidin.

Zur Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren (CC-Dialkylmalonylguanidin) behandelt E. Merck (D. R. P. Nr. 158890) Guanidin mit CC-Dialkylmalonylchloriden. — Zu einer abgekühlten alkoholischen Lösung von überschüssigem Guanidin fügt

man allmählich Diäthylmalonylchlorid. Nach kurzer Zeit fällt salzsaures Guanidin aus. Man filtriert davon ab, verdampft den Alkohol und behandelt den Rückstand mit Wasser und Essigsäure. Dadurch wird freies Diäthylmalonylguanidin ausgefällt. Zur Reinigung wird die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure in das Nitrat verwandelt und dieses mit überschüssigem Ammoniak zersetzt, oder man löst sie direkt in heißem Ammoniak und kocht dieses wieder weg. Man erhält die CC-Diäthyliminobarbitursäure auf diese Weise in feinen, farblosen Nädelchen oder federförmig ausgebildeten Kristallen. Sie zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und hat die Zusammensetzung $C_8H_{13}O_2N_3$. — Ebenso wird zu einer kalten alkoholischen Lösung von Guanidin allmählich Dipropylmalonylchlorid vom Siedepunkt 221 bis 223° hinzugefügt. Die Reaktion erfolgt in derselben Weise wie bei der Diäthylverbindung, und auch die Isolierung und Reinigung der neuen Substanz wird in der gleichen Weise vorgenommen. Das entstehende Dipropylmalonylguanidin ist seinem niederen Homologen ganz ähnlich und teilt mit ihm auch die Eigenschaft, nicht unzersetzt zu schmelzen. — Unter Verwendung von Dimethylmalonylchlorid erhält man unter gleichen Umständen das Dimethylmalonylguanidin, welches sich nur sehr wenig von seinen beiden höheren Homologen unterscheidet.

Zur Darstellung der CC-Diäthylbarbitursäure erwärmt E. Merck (D. R. P. Nr. 162 220) Biuret mit Diäthylmalonylchlorid. 2,5 T. scharf getrocknetes und fein gepulvertes Biuret werden mit 4,7 T. Diäthylmalonsäurechlorid im Paraffinbade auf etwa 120 bis 130° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, was nach einigen Stunden der Fall ist. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und filtriert, und die zuerst auskristallisierende Diäthylbarbitursäure von der in der Mutterlauge befindlichen als Nebenprodukt entstehenden Cyanursäure getrennt. Durch vorsichtiges Eindampfen der Mutterlauge kann noch etwas Diäthylbarbitursäure gewonnen werden.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren[1]) und deren Derivaten von E. Merck (D. R. P. Nr. 163 200) besteht darin, daß man auf Dialkylmalonaminsäureester Harnstoff, bez. Thioharnstoff oder Guanidin in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln einwirken läßt. — Zur Bereitung der Diäthylbarbitursäure werden 60 g Natrium in 4 *l* absolutem Alkohol gelöst und zur heißen Lösung 200 g Harnstoff und 470 g Diäthylmalonaminsäureester zugefügt. Das Gemisch wird einige Stunden im Wasserbade erhitzt und dann der Alkohol abdestilliert. Der feste Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Essigsäure oder Salzsäure zersetzt. Man erhält auf

1) Emil Fischer und J. von Mering haben gefunden, daß der Diäthylbarbitursäure eine hervorragende schlaferzeugende Wirkung zukommt, während beispielsweise die Dipropyliminobarbitursäure (Dipropylmalonylguanidin) vollkommen wirkungslos ist.

diese Weise 210 g Diäthylbarbitursäure. — 60 g Natrium werden in 4 *l* absolutem Alkohol gelöst und dazu 200 g Harnstoff gegeben. Dazu fügt man noch 480 g Dipropylmalonaminsäureester vom Schmp. 91° und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem der Alkohol abdestilliert worden, löst man den festen Rückstand in Wasser und zersetzt mit Essigsäure oder Salzsäure. Man gewinnt auf diese Weise etwa 200 g Dipropylbarbitursäure vom Schmelzpunkte 145° (korr.). — Aus einer Lösung von 120 g Natrium, 240 g Guanidinchlorhydrat und 470 g Diäthylmalonaminsäureester werden unter den gleichen Bedingungen 250 g Diäthylmalonylguanidin erhalten. Dieses kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei Temperaturen von über 300° sich, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. Die Verbindung löst sich in verdünnten Säuren und in überschüssigem Ammoniak in der Wärme.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren aus Dialkylcyanessigestern und Harnstoff von E. Merck (D. R. P. Nr. 165 222) besteht darin, daß die Kondensation zwischen Dialkylcyanessigester und Harnstoff, für welch letzteren auch dessen Derivate verwendet werden können, anstatt nach Pat. 156 384 (J. 1904, 96) durch Metallalkoholate durch freie Alkalimetalle oder deren Amide bewirkt wird. — 17 T. Diäthylcyanessigester werden zu einem innigen Gemisch von 10 T. trockenem Harnstoff und 11 T. Natriumamid gegeben. Nachdem die Hauptreaktion vorüber, wird mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und die gebildete Iminobarbitursäure in der im Hauptpat. angegebenen Weise isoliert. — An Stelle von Harnstoff können auch dessen Derivate Verwendung finden, z. B. Methylharnstoff, wobei sodann die entsprechenden Derivate der Iminobarbitursäure entstehen. Ebenso können an Stelle des freien Harnstoffes dessen Salze in Anwendung gebracht werden. — 17 T. Diäthylcyanessigester werden unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln mit 4,6 T. fein verteiltem Natrium und 10 T. Harnstoff in Reaktion gebracht. Dieses kann geschehen, indem das Natrium mit dem Diäthylcyanessigester und Harnstoff gleichzeitig übergossen und durchgeschüttelt wird, oder indem man diese Körper in Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels, wie Benzol, zur Reaktion bringt. Das Natrium geht allmählich in Lösung und ist nach mehrstündigem Erwärmen nahezu vollständig verbraucht. Das Reaktionsprodukt kann sodann durch vorsichtiges Lösen in Wasser und Neutralisieren mit Säuren nach den schon angegebenen Methoden auf Iminobarbitursäure verarbeitet werden. — Ein inniges Gemisch von 10 T. Acetylharnstoff und 10 T. Natriumamid wird vorsichtig mit der doppelten Menge trockenen Xylols versetzt. Hierauf werden 17 T. Diäthylcyanessigester zugegeben und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf 100 bis 120° gesteigert. Nach 3- bis 4stündigem Erhitzen läßt man erkalten und verarbeitet die Masse nach der im 1. Beispiel angegebenen Weise. Es entsteht die Diäthyliminobarbitursäure.

Darstellung von Dialkylbarbitursäuren. Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 165 225) entsteht aus dem bei 118° schmelzenden Cyandiäthylacetylharnstoff durch Erhitzen mit konzentrierten anorganischen Sauerstoffsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure) das bei 199° schmelzende Diäthylmalonursäureamid.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 165 225) wurde gefunden, daß bei längerem Erhitzen der Cyandialkylacetylharnstoffe mit konzentrierten Säuren sich unmittelbar die Dialkylmalonylharnstoffe (Dialkylbarbitursäuren) bilden. An Stelle der Sauerstoffsäuren kann man auch Salzsäure verwenden. — Erhitzt man 100 g Cyandiäthylacetylharnstoff mit 200 g konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden auf 100 bis 110° und gießt dann die erkaltete Lösung auf Eis, so scheidet sich Diäthylmalonylharnstoff aus. Von etwa noch vorhandenem Ausgangsmaterial oder anderen Verunreinigungen kann die Verbindung leicht durch Natronlauge oder Ammoniak getrennt werden. Aus der alkalischen Lösung wird die Diäthylbarbitursäure durch Neutralisation mit Essigsäure oder Verdunsten des Ammoniaks wieder gefällt. — Erhitzt man Cyandiäthylacetylharnstoff mehrere Stunden mit 5 T. konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° und verdampft dann zur Trockne, so erhält man Diäthylmalonylharnstoff.

Die Darstellung von Triiminobarbitursäuren geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 165 692) durch Kondensation von Malonitril oder seinen am Kohlenstoff mono- oder dialkylierten Derivaten mit Guanidin, sowie dessen Derivaten und Homologen, unter Benutzung von Kondensationsmitteln, wie Metallalkoholaten, der Metalle selbst oder deren Amide, oder auch ohne solche Kondensationsmittel. — 66 g Malonitril werden mit der äquivalenten Menge freien Guanidins, welches auf bekannte Weise aus 96 g salzsaurer Base und 23 g Natrium in alkoholischer Lösung bereitet wird, eine Stunde im Autoklaven auf 100° erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln und in guter Ausbeute aus der Lösung heraus. Das Produkt enthält Kristallalkohol, reagiert stark auf Phenolphthaleinpapier, bildet mit verdünnten Mineralsäuren schwer lösliche Salze, gibt mit Essigsäure und Natriumnitrit einen hellvioletten Nitrosokörper. Der Schmelzpunkt des 2.4.6-Triaminopyrimidins liegt bei 252° (korr.). — 94 g Monoäthylmalonitril werden mit der äquivalenten Menge Guanidin in alkoholischer Lösung 5 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in alkoholhaltigen Blättchen ab. Es reagiert stark alkalisch, löst sich leicht in kaltem Wasser und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 190° (korr.) — Eine alkoholische Lösung von 9,6 k Guanidinhydrochlorat werden mit einer Lösung von 2,3 k Natrium in 50 *l* Alkohol vermischt und nach dem Abkühlen von Kochsalz abgeschleudert. Die Lösung des freien Guanidins wird mit 12,2 k Diäthylmalonitril 5 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt hat sich in großen Mengen abgeschieden. Bei 100° verliert es seinen Kristallalkohol. In Wasser und verdünnten Säuren ist es leicht löslich. Auf

Phenolphthalein reagiert das 5-Diäthyl-2.4.6-triiminopyrimidin stark alkalisch. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmilzt bei gegen 240° unter Aufschäumen. — 122 g Diäthylmalonitril werden mit 85 g Dicyandiamid und einer Lösung von 23 g Natrium in 500 cc Alkohol unter Rühren 6 bis 10 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Der Niederschlag besteht jetzt aus dem gesuchten Cyanpyrimidinderivat. Zur Reinigung wird es in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge wieder gefällt. Nach dem Trocknen bei niedriger Temperatur kristallisiert man es aus Amylalkohol um. Farblose Prismen, welche bei 100° Kristallalkohol verlieren und bei 183° (korr.) schmelzen. In Wasser und Alkalilaugen ist die Substanz sehr wenig löslich. — 69 g salzsaures Biguanid werden mit 50 cc Alkohol angerieben und dann mit 61 g Diäthylmalonitril und einer Lösung von 12 g Natrium in 250 cc Alkohol unter Rühren im Autoklaven 4 Stunden auf 100° erhitzt. Der Niederschlag wird mit heißem Alkohol ausgelaugt, die Lösung verdampft und der Rückstand nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Das Produkt ($C_9H_{18}N_6$) ist identisch mit dem aus Dicyandiamid gewonnenen Körper. Das leicht zersetzliche Biguanid geht unter den Bedingungen der Reaktion wieder, unter Abspaltung von Ammoniak, in Dicyandiamid über, aus dem es durch Addition von Ammoniak bereitet war.

Darstellung der Barbitursäure und ihrer Homologen. Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 165 693) erhitzt man an Stelle des 2.6-Dioxy-4-aminopyrimidins oder dessen Derivaten nach Pat. 156 385 (J. 1904, 97) 5-Mono- und 5-Dialkyl-4.6-diamino-2-oxy- bez. -4.6.2-triaminopyrimidine (Di- und Triiminoalkylbarbitursäuren) zur Überführung in die entsprechenden Alkylbarbitursäuren mit wässerigen Säuren. — Das bei 272° schmelzende 5-Diäthyl-2-oxy-4.6-diiminopyrimidin, welches durch Kondensation von Diäthylmalonitril mit Harnstoff unter dem Einfluß alkalischer Kondensationsmittel entsteht, wird mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (etwa 30proz.) gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Kristallbrei. Man saugt ab, wäscht und kristallisiert aus heißem Wasser um. Die Substanz zeigt dann den Schmelzpunkt 191° und alle anderen Eigenschaften der reinen Diäthylbarbitursäure. — 5-Diäthyl-2.4.6-triiminopyrimidin vom Schmelzpunkt 240°, durch Kondensation von Diäthylmalonitril mit Guanidin gewonnen, wird mit verdünnter Salzsäure (etwa 1:3) im geschlossenen Gefäß 3 Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Masse zu einem Kristallbrei erstarrt. Man trennt von der Mutterlauge, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus heißem Wasser um. Die gereinigte Substanz schmilzt bei 191° und besitzt alle Eigenschaften der bekannten Diäthylbarbitursäure. — Das durch Erhitzen von Monoäthylmalonitril mit Guanidin in alkoholischer Lösung entstehende 5-Monoäthyl-2.4.6-triiminopyrimidin vom Schmelzpunkte 190° (korr.) wird mit verdünnter Salzsäure (etwa 1:3) im geschlossenen Gefäß einige Stunden auf 115 bis 120° erhitzt. Dann konzentriert man die Lösung durch Eindampfen, worauf sich nach dem Erkalten die Säure kristallinisch

ausscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser ist sie rein. Die Monoäthylbarbitursäure schmilzt bei 194° (korr.).

Die Darstellung von Diiminobarbitursäuren geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 166448) durch Kondensation von Malonitril oder seinen am Kohlenstoff mono- oder dialkylierten Derivaten mit Harnstoff, sowie dessen Derivaten und Homologen unter Benutzung von Kondensationsmitteln, wie Metallalkoholate, der Metalle selbst oder deren Amide. — 12,2 k Diäthylmalonsäurenitril werden mit 6 k Harnstoff (1 Mol.) und 2,3 k Natrium in 50 *l* absolutem Alkohol 4 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Nach Zusatz von 6 *l* Eisessig wird der Alkohol verdampft, der Rückstand $^1/_2$ Stunde lang mit etwa 1 hl Wasser erwärmt, dann über Nacht stehen gelassen. Nach dem Lösen in 2 Mol. warmer, verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak kristallisiert die Base in büschelförmigen Kristallaggregaten aus. Ausbeute 16 k Rohprodukt. Die Base ist 5-Diäthyl-2-oxy-4.6-diiminopyrimidin. Sie schmilzt unter Entwickelung basischer Dämpfe bei etwa 272° (277° korr.). — 12,2 k Diäthylmalonitril werden mit 10,2 k Acetylharnstoff und 4,6 k Natrium (2 At.) in 1 hl Alkohol 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man vom essigsauren Natrium ab, dampft die Lösung auf dem Dampfbade ein und nimmt den Rückstand mit 50 *l* Wasser auf. Dann versetzt man mit 7,5 *l* Essigsäure und 1 *l* Ammoniak und rührt gut durch. Nach 1 Stunde wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 16 k, Schmelzpunkt 272°. Es entsteht also auch in diesem Falle unter Abspaltung der Acetylgruppe 5-Diäthyl-4.6-diimino-2-oxypyrimidin, das durch Erhitzen mit Säure in Diäthylbarbitursäure übergeführt werden kann. — 12,2 k Diäthylmalonitril werden mit 13,7 k Methylharnstoffnitrat und 4,6 k Natrium in 1 hl Alkohol gelöst, $3^1/_2$ Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man vom Natriumnitrat und dampft den Alkohol ab. Den Rückstand löst man in Wasser und fällt mit Eisessig aus und wäscht mit Wasser. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther erhält man die Substanz rein. Durch Erhitzen mit Säuren erhält man daraus 5-Diäthyl-N-methylbarbitursäure. — 7,5 k Dipropylmalonitril werden mit 3 k Harnstoff und 1,15 k Natrium, welches in 25 *l* Alkohol gelöst ist, 4 Stunden auf 100° erhitzt. Durch nachherigen Zusatz von 3 *l* Essigsäure zur alkoholischen Lösung erhält man einen dicken Niederschlag. Nach Verdunsten des Alkohols wird die Masse mit Wasser durchgerührt, etwas erwärmt und dann abgesaugt, schließlich mit Wasser gewaschen, um alles Natriumacetat zu entfernen. Die Ausbeute betrug 8,5 k, also etwa 80 Proz. der Theorie. Die Substanz schmilzt unter Aufschäumen bei etwa 302° (308° korr.). Sie löst sich schwer in Wasser, Alkohol, Äther, Ammoniak, leicht in Säuren. 1,5 k lieferten beim 3stündigen Erhitzen mit 30proz. Schwefelsäure auf 100° 1,2 k aus verdünntem Alkohol umkristallisierter Dipropylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 144 bis 145°.

Verfahren zur Darstellung von Diiminothiopyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 158621) besteht darin, daß man Thioharnstoff mit Malonitril bez. dessen Alkylsubstitutionsprodukten mit Hilfe von alkalischen Kondensationsmitteln kondensiert. — Zu einer Lösung von 23 g Natrium in 400 cc absolutem Alkohol gibt man 76 g Thioharnstoff und 66 g Malonitril und erhitzt die so erhaltene Mischung 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade. Das sich abscheidende Natriumsalz wird abfiltriert und durch verdünnte Essigsäure zersetzt. Das so erhaltene 2-Thio-4.6-diiminopyrimidin kristallisiert in weißen Nadeln. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in siedendem Wasser und unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — 76 g Thioharnstoff und 122 g Diäthylmalonitril werden zu einer Lösung von 23 g Natrium in 500 cc absolutem Alkohol zugesetzt und die so erhaltene Mischung darauf etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, wobei sich das 2-Thio-4.6-diimino-5-diäthylpyrimidin in gelben, nadelförmigen Kristallen abscheidet, die aus siedendem Wasser umkristallisiert bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Ammoniak, Sodalösung und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Zu einer Lösung von 23 g Natrium in 500 cc absolutem Alkohol gibt man 76 g Thioharnstoff und 150 g Dipropylmalonitril und erhitzt die so erhaltene Mischung 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade. Das so gewonnene 2-Thio-4.6-diimino-5-dipropylpyrimidin wird dann, wie eben beschrieben, isoliert. Zur Reinigung löst man es in mäßig konzentrierter Schwefelsäure und fällt es durch Zusatz von Soda wieder aus. — Zu einer Lösung von 39 g Kalium in 600 cc absolutem Alkohol gibt man 76 g Thioharnstoff und 94 g Monoäthylmalonitril und erhitzt das so erhaltene Gemisch 1 Stunde im siedenden Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Hierbei scheidet sich das 2-Thio-4.6-diimino-5-monoäthylpyrimidin ab, welches abfiltriert und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt wird. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 292° unter starker Zersetzung. — Die Produkte haben hohe praktische Bedeutung, weil sie sich mit Leichtigkeit in die entsprechenden therapeutisch wichtigen Barbitursäuren überführen lassen.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 162219) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Thioharnstoff mit Dialkylcyanessigestern und nachfolgende Verseifung erhältlichen 2-Thio-4.6-dioxypyrimidinderivate mit Oxydationsmitteln behandelt. — 23 T. Natrium werden in 500 T. Alkohol gelöst und 170 T. Diäthylcyanessigester sowie 76 T. Thioharnstoff hinzugefügt. Nach 6stündigem

Erhitzen im Wasserbad wird der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert und das so gebildete Natriumsalz des neuen Produktes durch verdünnte Essigsäure zersetzt. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man den neuen Körper in Form von gelblich gefärbten nadelförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 256°. Zur Verseifung werden 50 T. des so gewonnenen Iminothiooxypyrimidins mit 100 T. 30proz. Schwefelsäure 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene diäthylierte Thiooxypyrimidin durch Filtration isoliert. Es bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Zur Entschwefelung werden nunmehr 20 T. dieses Thiodioxypyrimidins langsam in 50 T. reiner konzentrierter Salpetersäure eingetragen. Die Oxydation vollzieht sich rasch unter Entwickelung roter Dämpfe von Untersalpetersäure. Nach beendigter Oxydation wird die überschüssige Säure mit Soda abgestumpft und der hierbei ausfallende entschwefelte Körper, welcher das bekannte Diäthyltrioxypyrimidin (die Diäthylbarbitursäure) darstellt, durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. — Zu einer Lösung von 23 T. Natrium in 400 T. Alkohol gibt man 141 T. Dimethylcyanessigester und 76 T. Thioharnstoff und erhitzt das so erhaltene Gemisch 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und scheidet das 2-Thio-4-imino-5-dimethyl-6-oxypyrimidin durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ab. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt der so erhaltene Körper bei 215°. Er ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in heißem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Zur Überführung des so erhaltenen 2-Thio-4-imino-5-dimethyl-6-oxypyrimidins in das entsprechende Thiodioxypyrimidinderivat erhitzt man 30 T. dieser Verbindung mit 60 T. 25proz. Salzsäure 3 Stunden in siedendem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene dimethylierte Thiodioxypyrimidin abfiltriert. Es bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 240°. Zur Entschwefelung suspendiert man 20 T. dieses Körpers in 50 T. Wasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an und setzt bei etwa 50 bis 60° 250 T. Wasserstoffsuperoxydlösung zu. Die Umsetzung vollzieht sich unter Abscheidung von Schwefel. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages scheidet sich beim Erkalten das Dimethyltrioxypyrimidin (die Dimethylbarbitursäure) aus, das durch Umkristallisieren aus Wasser weiter gereinigt werden kann. — 20 T. des durch Behandeln des Diäthyliminothiooxypyrimidins mit Säuren erhaltenen Diäthylthiodioxypyrimidins vom Schmelzpunkt 182° werden in 150 T. 20proz. Schwefelsäure gelöst und die so erhaltene Lösung in der Siedehitze allmählich mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 10 T. Natriumnitrit versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das so gebildete Diäthyltrioxypyrimidin (die Diäthylbarbitursäure) ab, das darauf durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wird.

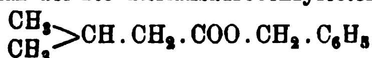
Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 163 136) besteht darin, daß man Dialkylmalondiamide auf neutrale Kohlensäureester in Gegenwart von Alkalialkoholaten einwirken läßt. — Zu einer Lösung von 46 T. Natrium in 800 T. absolutem Alkohol gibt man 158 T. Diäthylmalondiamid und 118 T. Kohlensäurediäthylester und erhitzt die so erhaltene Mischung 4 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 120°. Nach dem Erkalten wird das diäthylbarbitursaure Natrium abfiltriert und mit Säuren zerlegt. Durch Umkristallisieren erhält man die Diäthylbarbitursäure in reiner Form mit den bekannten Eigenschaften. Eine Mischung von 118 T. Diäthylcarbonat, 158 T. Diäthylmalondiamid und 140 T. festem Natriumäthylat wird 4 bis 5 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Reaktionsmasse in Wasser und säuert an, wobei sich die Diäthylbarbitursäure kristallinisch abscheidet. — Zu einer Lösung von 4,6 T. Natrium in 80 T. Alkohol gibt man 21 T. Diphenylcarbonat und 16 T. Diäthylmalondiamid und erhitzt das so erhaltene Gemisch im geschlossenen Gefäße auf 120°. Nach etwa 4 Stunden filtriert man die Diäthylbarbitursäure ab, welche man durch Umkristallisieren aus Wasser reinigt. — Zu einer Lösung von 78 T. Kalium in 1200 T. absolutem Alkohol gibt man 186 T. Dipropylmalondiamid und 90 T. Dimethylcarbonat und erhitzt das so erhaltene Gemenge 3 bis 4 Stunden im Autoklaven auf 120°. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das so erhaltene Kaliumsalz mit Säure zerlegt. Die freie Dipropylbarbitursäure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 145°. — In analoger Weise erhält man andere Dialkylbarbitursäuren.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 165 223) besteht darin, daß man die durch alkalische Kondensation von dialkylierten Cyanessigestern oder Malonestern bez. Malonitrilen mit Dicyandiamid erhältlichen Pyrimidinderivate mit Säuren behandelt. — 30 T. der durch Kondensation von Diäthylcyanessigester mit Dicyandiamid in Gegenwart von Alkalialkoholat erhältlichen Verbindung werden mit 100 T. 20proz. Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich die Diäthylbarbitursäure in einer Ausbeute von über 90 Proz. der Theorie kristallinisch ab. — 10 T. des durch Kondensation von Diäthylmalonsäureester und Dicyandiamid in Gegenwart von Alkalialkoholat erhältlichen Diäthyldioxycyaniminopyrimidins vom Schmelzpunkt 242° werden mit 30 T. 25proz. Salzsäure 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierbei scheidet sich die Diäthylbarbitursäure in einer Ausbeute von über 90 Proz. der Theorie ab. — 20 T. des durch Kondensation von Diäthylmalonitril und Dicyandiamid in Gegenwart von Alkalialkoholat erhältlichen Diäthyldiiminocyaniminopyrimidins vom Schmelzpunkt 270° werden mit 30 T. 40proz. Schwefelsäure 3 Stunden auf 110° erhitzt. Die Diäthylbarbitursäure scheidet sich hierbei in einer Ausbeute von über 90 Proz. der Theorie

ab. Sie wird darauf durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. — 10 T. der durch Kondensation von Dipropylcyanessigester und Dicyandiamid in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels erhaltenen Dipropyliminocyaniminooxypyrimidins vom Schmelzpunkt 272° werden mit 30 T. 25proz. Bromwasserstoffsäure 4 Stunden auf 120° erhitzt. Die Dipropylbarbitursäure scheidet sich beim Erkalten in einer Ausbeute von über 90 Proz. der Theorie ab und wird darauf durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. — In analoger Weise verfährt man bei Verwendung der ganz analog konstituierten, aus anderen Dialkylcyanessigestern, dialkylierten Malonestern bez. Malonitrilen erhältlichen Pyrimidinderivate.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyl-2.4-diimino-6-oxypyrimidinen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 158592) besteht darin, daß man Dialkylcyanessigsäureester in Gegenwart von Alkalialkoholaten auf Guanidin einwirken läßt. — Zu einer Lösung von 4,6 T. Natrium in 50 T. Alkohol wird eine alkoholische Lösung von 10 T. Guanidinchlorhydrat zugegeben. Die Hälfte des Natriums wird zum Freimachen des Guanidins verwendet. Nach dem Abfiltrieren des sich ausscheidenden Chlornatriums versetzt man die alkoholische Lösung von freiem Guanidin und Natriumäthylat mit 17 T. Diäthylcyanessigsäureäthylester und erhitzt das so erhaltene Gemisch 6 Stunden im siedenden Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der sirupartige Rückstand in Wasser gelöst und aus der so erhaltenen Lösung das neue Produkt durch Neutralisieren mit Salzsäure abgeschieden. — Das 5-Diäthyl-2.4-diimino-6-oxypyrimidin schmilzt bei 295°. Es ist in kaltem Wasser, Ammoniak, verdünnter Sodalösung und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, leichter löslich in siedendem Wasser und verdünnter Natronlauge. Mit starken Säuren bildet es gut kristallisierende Salze.

Darstellung von Isovaleriansäurebenzylester. Dieselben Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 165897) haben gefunden, daß der Isovaleriansäurebenzylester der Formel:

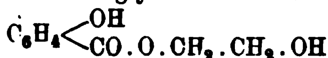


$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzt. Dieser Ester wird vom Magen aus sehr gut vertragen und vorzüglich resorbiert. Vor den bekannten Isovaleriansäurederivaten zeichnet er sich besonders durch seinen angenehmen, aromatischen Geruch und seine vollständige Unschädlichkeit gegen die Magenschleimhaut aus. Infolge dieser Eigenschaften hat sich der neue Ester als ein wertvolles Sedativum erwiesen. — Zur Darstellung verestert man Benzylalkohol oder seine Derivate mit Isovaleriansäure oder ihren Derivaten nach einer der für die Darstellung von Estern üblichen Methoden. — 25 T. Benzylchlorid und 25,2 T. isovaleriansaures Natrium werden 10 Stunden im Ölbade am Rückflußkühler auf 160° erhitzt. Die erkaltete Masse wird darauf mit Benzol und Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Die wässerige

Salzlösung wird von der Benzollösung des Esters getrennt, letztere durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung von anhaftender Säure befreit und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Benzol abdestilliert und das zurückbleibende Öl einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Der Isovaleriansäurebenzylester siedet bei 136° unter 25 mm Druck. Er stellt ein farbloses, angenehm riechendes Öl dar. — In dem obigen Beispiel kann das Benzylchlorid mit demselben Erfolge durch die äquivalente Menge Benzylbromid oder Benzyljodid ersetzt werden. — Anstatt des isovaleriansauren Natriums kann auch das Kaliumsalz oder können andere Salze der Isovaleriansäure verwendet werden. — Zu einer Lösung von 10,8 T. Benzylalkohol und 7,9 T. reinem Pyridin in 20 T. trockenem Benzol läßt man langsam und unter Rühren eine Lösung von 12,05 T. Isovalerylchlorid in 20 T. trocknem Benzol einlaufen. Unter Erwärmen beginnt die Umsetzung zu Isovaleriansäurebenzylester und salzsaurem Pyridin, welches sich als weiße Kristallmasse aus der Lösung abscheidet. Man erwärmt darauf die Reaktionsmasse noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, läßt erkalten und fügt Eiswasser und überschüssige verdünnte Salzsäure hinzu. Beim Schütteln dieser Mischung geht das salzsaure Pyridin in Lösung. Die Benzollösung des Esters wird von der wässerigen Schicht getrennt, nochmals mit stark verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, isoliert, über Chlorcalcium getrocknet und aus der so erhaltenen Lösung der Isovaleriansäurebenzylester, wie eben beschrieben, gewonnen.

Zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester esterifizieren die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 164 128) Salicylsäure und Glykol mit Hilfe starker Säuren. — Es wurde gefunden, daß der Monoglykolester der Salicylsäure der Formel:



$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO.O.CH_2.CH_2.OH\end{matrix}$$

eine ölige Flüssigkeit darstellt, die analoge therapeutische Eigenschaften aufweist wie das Gaultheriaöl, sich dabei aber von diesem Körper durch eine absolute Geruchlosigkeit und eine etwa 60mal größere Wasserlöslichkeit auszeichnet. 1 k Salicylsäure wird in 2 k Äthylenglykol gelöst. Zu dieser Lösung werden 75 g Schwefelsäure von 60° Bé. gegeben. Die Mischung wird längere Zeit (etwa 24 bis 36 Stunden) auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit dem dreifachen Volumen Wasser, mit Äther und so viel Sodalösung versetzt, daß die Lösung nach gutem Durchschütteln alkalisch reagiert. Der Ester löst sich dabei in dem Äther auf. Die Ätherlösung wird abgetrennt und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Die Verbindung geht dabei als farbloses, stark lichtbrechendes Öl bei 173° und 15 mm Druck über.

Verfahren zur Darstellung von Ammoniumverbindungen des Hexamethylentetramins derselben Farben-

fabriken (D. R. P. Nr. 164 510) besteht darin, daß man Halogenalkylimide aromatischer Säuren, also Säureimide, deren Imidwasserstoff durch die Gruppe — $C_nH_{2n}.X$ (worin X ein Halogenatom bedeutet) ersetzt ist, auf Hexamethylentetramin einwirken läßt. — 25,4 T. Bromäthylphthalimid und 14 T. Hexamethylentetramin werden mit 120 T. Benzol einige Tage unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird das so erhaltene Produkt abgesaugt, zur Entfernung von unverändertem Hexamethylentetramin mit Chloroform ausgewaschen und getrocknet. Es wird dann zur weiteren Reinigung nochmals mit Wasser angeschlämmt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das so erhaltene Phthalimidoäthylhexamethylentetrammoniumbromid bildet ein weißes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches bei 180 bis 182° unter Zersetzung schmilzt. — 30 T. Jodäthylphthalimid (Schmelzpunkt 84°), welches durch Kochen des Chloräthylphthalimids (Schmelzpunkt 79°) mit Jodkalium in alkoholischer Lösung erhalten werden kann, und 14 T. Hexamethylentetramin werden mit 120 T. Benzol einige Tage unter Kühlen am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird das so erhaltene Produkt abgesaugt, durch Waschen mit Chloroform von unverändertem Hexamethylentetramin befreit und getrocknet. Das dem Phthalimidoäthylhexamethylentetrammoniumbromid entsprechende Jodid bildet ein in Wasser schwer lösliches weißes Pulver, das bei 161° unter Zersetzung schmilzt. — Die Verbindungen können auch ohne Anwendung eines Lösungsmittels erhalten werden, z. B. indem man die oben erwähnten Halogenalkylsäureimide mit Hexamethylentetramin im Vakuum erhitzt.

Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 157 572) besteht darin, daß man m-Tolylhydrazin bez. dessen Salze auf Harnstoff, Urethane oder Cyansäure bez. deren Salze einwirken läßt. — Das Tolylsemicarbazid hat hervorragende antipyretische Eigenschaften, ist fast geschmacklos und übt keine Reizwirkungen auf die Magenschleimhaut aus. 158,5 g salzsaures m-Tolylhydrazin werden in Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 81 g Kaliumcyanat nach und nach unter Kühlen und Umrühren versetzt. Dabei fällt das gemäß folgender Gleichung:

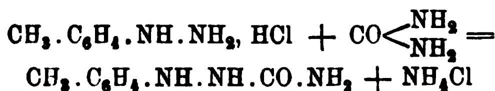


$$CH_3.C_6H_4.NH.NH_2,\ HCl + KCNO =$$



$$CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2 + ClK$$

gebildete m-Tolylsemicarbazid als kristallinischer Niederschlag aus. Er wird abfiltriert und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt. — 158,5 g salzsaures m-Tolylhydrazin und 120 g Harnstoff werden gemischt und die so erhaltene Mischung mehrere Stunden auf 160° erhitzt, wobei sich nach folgender Gleichung:

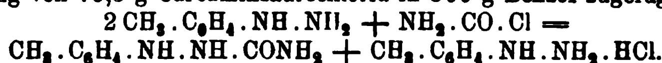


$$CH_3.C_6H_4.NH.NH_2,\ HCl + CO{<}^{NH_2}_{NH_2} =$$
$$CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2 + NH_4Cl$$

das m-Tolylsemicarbazid bildet. Die Reaktionsmasse wird darauf mit Wasser ausgekocht und die so erhaltene Lösung filtriert. Beim Erkalten scheidet sich daraus das m-Tolylsemicarbazid aus, das durch Umkristallisieren aus Wasser noch weiter gereinigt werden kann. — Statt des salzsauren m-Tolylhydrazins kann man auch die freie Base mit Harnstoff verschmelzen oder eine wässerige Lösung von Harnstoff mit m-Tolylhydrazin mischen und nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Gemisch mehrere Stunden zum Sieden erhitzen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 160471) läßt man Di-m-tolylcarbazid auf Harnstoff oder Ammoniak einwirken. 270 g des durch die Einwirkung von m-Tolylhydrazin auf Diphenylcarbonat erhältlichen Di-m-tolylcarbazids (Schmelzpunkt 184°) werden mit 90 g Harnstoff gemischt und das so erhaltene Gemenge langsam auf 160° erhitzt und 2 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze wird in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Kristallbrei aus, der abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert das m-Tolylsemicarbazid in reiner Form darstellt. — 300 g Di-m-tolylcarbazid werden mit der gleichen Menge 10proz. Ammoniaks 2 Stunden lang im Autoklaven auf 180° erhitzt. Man trennt darauf das abgeschiedene m-Tolylsemicarbazid von der Flüssigkeit und kristallisiert es aus Wasser um.

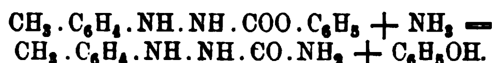
Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 162630) läßt man Harnstoffchlorid auf Tolylhydrazin einwirken. 244 g m-Tolylhydrazin werden in 1000 g Benzol gelöst und hierzu unter Kühlung nach und nach eine Lösung von 79,5 g Carbaminsäurechlorid in 500 g Benzol zugefügt:



$$2\,CH_3.C_6H_4.NH.NH_2 + NH_2.CO.Cl =$$
$$CH_3.C_6H_4.NH.NH.CONH_2 + CH_3.C_6H_4.NH.NH_2.HCl.$$

Der ausgeschiedene dicke Kristallbrei wird abgesaugt und durch Behandeln mit kaltem Wasser von dem salzsauren m-Tolylhydrazin befreit. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle stellt das so gewonnene m-Tolylsemicarbazid glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 183 bis 184° dar.

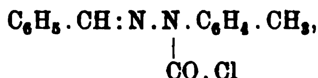
Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 162823) kann man auch Tolylhydrazincarbonsäureester auf Ammoniak einwirken lassen. 100 g des durch die Einwirkung von Chlorkohlensäurephenylester auf m-Tolylhydrazin erhältlichen Phenylesters der m-Tolylhydrazincarbonsäure (farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 134°) werden mit 100 g 10proz. Ammoniak und 900 g Wasser gemischt und die so erhaltene Suspension einige Zeit erwärmt. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



$$CH_3.C_6H_4.NH.NH.COO.C_6H_5 + NH_3 =$$
$$CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2 + C_6H_5OH.$$

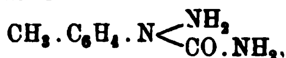
Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das m-Tolylsemicarbazid in reiner Form vom Schmelzpunkt 183 bis 184°. — Man kann die Reaktion auch bei Abwesenheit von Wasser, z. B. mit alkoholischem Ammoniak, ausführen.

Nach dem weiteren Zusatz (D. R. P. Nr. 163 035) wird das asymmetrische m-Tolylsemicarbazid (2-m-Tolylsemicarbazid) durch Erhitzen umgelagert. — Zur Darstellung des 2-m-Tolylsemicarbazids wird zunächst durch die Einwirkung von Benzaldehyd auf m-Tolylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung das entsprechende Hydrazon ($C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4.CH_3$) dargestellt, das gelblich weiße, in Wasser fast unlösliche Kristalle vom Schmelzpunkt 96° bildet. Durch die Einwirkung von Phosgen auf dieses Hydrazon in Benzollösung und bei Gegenwart von Pyridin entsteht das in Form von farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 69 bis 70° erhältliche Chlorid der Formel



$$C_6H_5.CH:N.N(CO.Cl).C_6H_4.CH_3,$$

welches in alkoholischer Lösung mit Ammoniak behandelt in das Benzaldehyd-2-m-tolylsemicarbazon übergeht. Dieser Körper bildet farblose, in Wasser wenig lösliche Kristalle, die bei 142° schmelzen. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure entsteht daraus durch hydrolytische Spaltung das 2-m-Tolylsemicarbazid. 50 g des so erhaltenen Körpers der Formel:



$$CH_3.C_6H_4.N\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown CO.NH_2\end{matrix},$$

welcher farblose Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 88° darstellt, werden $^1/_2$ Stunde auf 140° erhitzt. Die geschmolzene und wieder erkaltete Masse wird darauf mit heißem Wasser extrahiert und die so erhaltene Lösung filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das m-Tolylsemicarbazid aus.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 163036) kann man an das m-Tolylhydrazincarbonsäurenitril der Formel:



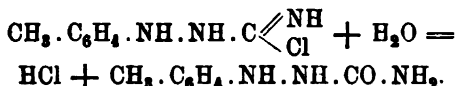
$$CH_3.C_6H_4.NH.NH.CN$$

durch die Einwirkung von verseifenden Mitteln ein Molekül Wasser anlagern. — Eine ätherische Lösung von 147 T. m-Tolylhydrazincarbonsäurenitril (erhalten durch die Einwirkung von 106 T. Bromcyan auf 244 T. m-Tolylhydrazin) wird mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt und die so erhaltenen vereinigten salzsauren Lösungen durch Eindampfen auf dem Wasserbade konzentriert. Beim Erkalten kristallisiert das m-Tolylsemicarbazid aus, welches nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle bei 183 bis 184° schmilzt. — Das als Ausgangsmaterial verwendete m-Tolylhydrazincarbonsäurenitril wird z. B. durch die Einwirkung von Bromcyan auf m-Tolylhydrazin in ätherischer Lösung erhalten. Es entsteht hierbei ein Niederschlag von bromwasserstoffsaurem m-Tolylhydrazin, während das gebildete Nitril im Äther gelöst bleibt. Diese ätherische Lösung kann direkt in dem oben beschriebenen Verfahren Verwendung finden. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt das Nitril als leicht zersetzliches Öl zurück. — Die Anlagerung von 1 Mol. Wasser an das m-Tolylhydrazincarbonsäurenitril kann auch mit

Hilfe von Wasser, Schwefelsäure oder anderen geeigneten Agentien bewirkt werden.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 163 037) kann man die Salze der Iminoester von m-Tolylhydrazincarbonsäure für sich erhitzen oder mit Wasser behandeln. 100 g salzsaurer Iminoäthyläther der m-Tolylhydrazincarbonsäure werden im Ölbade auf 130 bis 140° zum Schmelzen erhitzt. Sobald kein Chloräthyl mehr entweicht, wird die Masse aus Wasser umkristallisiert. Man erhält so das m-Tolylsemicarbazid in reiner Form vom Schmelzpunkt 183 bis 184°. — 50 g bromwasserstoffsaurer Iminomethyläther der m-Tolylhydrazincarbonsäure werden mit der vierfachen Menge Wasser angerührt. Es tritt zunächst klare Lösung ein, sehr bald aber erfolgt die Reaktion unter Trübung der Flüssigkeit. Man erwärmt nunmehr, bis wiederum eine klare Lösung erhalten wird und läßt erkalten. Das gebildete m-Tolylsemicarbazid scheidet sich dabei aus.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 163 038) werden die aus m-Tolylhydrazin erhältlichen Imidhalogenide bez. das Amidin der m-Tolylhydrazincarbonsäure mit Wasser bez. mit Ammoniak abspaltenden Mitteln behandelt. — 1 T. des Imidchlorids der m-Tolylhydrazincarbonsäure, welches durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von m-Tolylhydrazincarbonsäurenitril als weiße hygroskopische Masse erhältlich ist, wird mit 25 T. Wasser angerührt und erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt Reaktion ein. Diese vollzieht sich nach folgender Gleichung:



$$CH_3.C_6H_4.NH.NH.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown Cl\end{matrix} + H_2O =$$

$$HCl + CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2.$$

Beim Erkalten scheidet sich das m-Tolylsemicarbazid aus, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle bei 183 bis 184° schmilzt. — 10 T. des salzsauren Amidins der m-Tolylhydrazincarbonsäure (Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 190 bis 192°) werden mit 20 T. einer 20proz. Baryumhydroxydlösung und 50 T. Wasser im Autoklaven einige Stunden auf 120° erhitzt. Der so erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhält so das Tolylsemicarbazid in reiner Form. — An Stelle von Baryumhydroxyd können auch Kalilauge, Natronlauge, Kalkmilch oder andere Ammoniak abspaltende Mittel Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Diäthylmalonylcarbonyldiharnstoff der Chemischen Fabrik von Heyden, A.-G. (D. R. P. Nr. 165 224) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Diäthylmalonsäureester mit Carbonyldiharnstoff und Natriumalkoholat oder analog wirkenden Kondensationsmitteln erhitzt. — 38 T. Natrium werden in 600 T. absolutem Alkohol gelöst und mit 108 T. Diäthylmalonsäurediäthylester und 80 T. Carbonyldiharnstoff 5 bis 6 Stunden am Rückflußkühler oder besser im geschlossenen Kessel auf 105° bis 110° erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt. Seine wässerige Lösung

scheidet auf Zusatz von Salzsäure Kristalle ab, welche durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden können. Man erhält weiße Kristallnadeln von der Formel: $C_{10}H_{14}O_8N_4$. Der Diäthylmalonylcarbonyldiharnstoff soll zu medizinischen Zwecken Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbitursäuren von A. Einhorn (D. R. P. Nr. 165 649) besteht darin, daß man Dialkylthiobarbitursäuren mit nicht oxydierend wirkenden Mineralsäuren erhitzt. Man kocht z. B. 5 T. Diäthylthiobarbitursäure mit 125 T. konzentrierter Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,49; die Thiobarbitursäure geht allmählich in Lösung. Nach 6- bis 7stündigem Kochen verdunstet man die Lösung und kristallisiert den Rückstand aus Wasser, um reine Diäthylbarbitursäure zu gewinnen. — 5 T. Diäthylthiobarbitursäure werden mit 250 T. 33proz. Schwefelsäure gekocht. Nach 24 Stunden ungefähr ist die Thiobarbitursäure gelöst und man erhitzt sodann noch einen Tag, um die Reaktion zu Ende zu führen. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert die Hauptmenge der gebildeten Diäthylbarbitursäure, und der Rest kann aus der Lösung durch Ausziehen mit Äther gewonnen werden. — In analoger Weise werden andere Dialkylbarbitursäuren aus den entsprechenden Dialkylthiobarbitursäuren gewonnen und an Stelle der genannten können andere starke Säuren, wie z. B. Jodwasserstoffsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Salzsäure, verwendet werden. Die Umsetzung der Thiobarbitursäuren beim Kochen mit Mineralsäuren wird beschleunigt, wenn man Alkohol zusetzt.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyl-2-arylimino- und -2-arylhydrazinobarbitursäuren von A. Einhorn (D. R. P. Nr. 166 266) besteht darin, daß man Dialkylthiobarbitursäuren mit aromatischen Aminen bez. Hydrazinen erhitzt. — 4 T. Diäthylthiobarbitursäure und 2 T. Anilin werden 18 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, bis die bald eintretende Entwickelung von Schwefelwasserstoff beendet ist. Die erstarrte Reaktionsmasse wird aus kochendem Alkohol kristallisiert, und man erhält die neue Verbindung in weißen Nädelchen, die bei 253° schmelzen. — 3,5 T. Diäthylthiobarbitursäure und 2 T. Phenylhydrazin werden 5 bis 6 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Nach beendeter Schwefelwasserstoffentwickelung kristallisiert man die Reaktionsmasse aus heißem Alkohol und erhält die neue Verbindung in schwachgelbstichigen Kriställchen, die gegen 215° unter Zersetzung schmelzen.

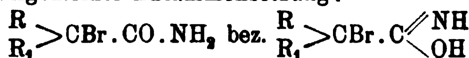
Zur Herstellung von Methylenhippursäure erhitzt die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 163 238) 1200 g trockenes, hippursaures Natron mit 1500 g Chlormethylalkohol oder dessen höheren Fraktionen eine Stunde lang zunächst auf 100°, dann im Ölbade bei einer äußeren Temperatur des Bades von 140°. Aus der zähflüssigen Masse entfernt man den unverbrauchten Chlormethylalkohol durch Abdestillieren im Vakuum. Der Rückstand wird mit Äther behandelt und dann abgesaugt. Beim Verdunsten der

ätherischen Lösung scheidet sich die Methylenhippursäure aus, die hierauf weiter gereinigt wird.

Zur Darstellung von Dipropylacet-p-phenetidin erhitzt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 163 034) Dipropylessigsäure mit p-Phenetidin. — 12 T. Dipropylessigsäure werden mit 8 T. p-Phenetidin 15 Stunden lang am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt. Darauf wird die Reaktionsmasse zur Entfernung von etwas unverändertem dipropylessigsaurem p-Phenetidin mit wenig heißem Wasser behandelt, das ungelöst bleibende Dipropylacet-p-phenetidin $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_3H_7}{C_3H_7}{>}CH.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$ getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz besitzt den Schmelzpunkt 147°; sie ist in heißem Wasser schwer, in heißem Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich. — Die Untersuchung hat ergeben, daß es bei akutem und chronischem Rheumatismus mit gutem Erfolg verwendbar ist, da es ähnlich wie das Antipyrin sowohl hypnotische wie schmerzlindernde Wirkungen besitzt und auch bei nervösen Schmerzen in seiner Wirkung nicht versagt, sondern vielmehr durch seine leicht schlafmachende Eigenschaft ganz besonders indiziert ist.

Darstellung von Dialkylmalonyl-p-phenetidin durch Einwirkung von Dialkylmalonylchlorid auf p-Phenetidin derselben Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 165 311). Klinische Versuche haben ergeben, daß diese Dialkylmalonylderivate des Phenetidins neben der zu erwartenden antipyretischen Wirkung auch noch eine schlafmachende Wirkung besitzen. — Diäthylmalonylphenetidin: $(C_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH.C_6H_4OC_2H_5}{CO.NH.C_6H_4OC_2H_5}$ wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von 72 T. p-Phenetidin in 300 T. Benzol unter guter Kühlung 18 T. Diäthylmalonylchlorid zutropfen läßt. Schließlich wird auf dem siedenden Wasserbade eine Stunde erhitzt. Man nutscht den aus salzsaurem p-Phenetidin und Diäthylmalonylphenetidin bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn mit Benzol und dann zur Entfernung des salzsauren Phenetidins mit warmem Wasser, dem etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt ist, aus. Das ungelöst zurückbleibende Diäthylmalonyl-p-phenetidin wird aus Äthylalkohol umkristallisiert. Es bildet feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 186°, ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Verfahren zur Darstellung der Bromdialkylacetamide von folgender allgemeiner Zusammensetzung:



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}{>}CBr.CO.NH_2 \text{ bez. } \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}{>}CBr.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NH}{\searrow OH}}$$

(wobei R und R_1 das Äthyl- oder Propylradikal bedeuten), von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 158 220), besteht darin, daß man die entsprechenden Dialkylessigsäuren durch Einwirkung von Phosphorhalogenen in die Alkylsäurehalogenide überführt, in diesen den Wasserstoff durch Brom substituiert und hierauf das Halogen im Säurerest durch Einwirkung von Ammoniak

gegen Amid austauscht. Die Verbindungen besitzen eine hervorragend schlafmachende Wirkung. 134,5 g Diäthylacetylchlorid werden mit 160 g Brom allmählich auf 100° erhitzt. Sobald Entfärbung eingetreten ist und kein Bromwasserstoff mehr entweicht, ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wird nun vorteilhaft bei 20 mm Druck destilliert, wobei das Bromdiäthylacetylchlorid bei 90 bis 110° übergeht. Die Ausbeute ist fast quantitativ. — Zu 576 g Dipropylessigsäure und 31 g Phosphor läßt man 400 g Brom zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion, die unter lebhafter Erwärmung von statten geht, fügt man zu dem Reaktionsprodukte, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, weitere 640 g Brom hinzu. Sobald kein Bromwasserstoff mehr entweicht, wird bei etwa 20 mm Druck destilliert, hierbei geht das Bromdipropylacetylbromid bei 110 bis 130° über. — Zur Überführung in die Amide wird das Bromdiäthylacetylchlorid bez. das Bromdipropylacetylbromid in Äther gelöst und in die Lösung so lange Ammoniak eingeleitet, bis es nicht mehr absorbiert wird. Hierauf wird filtriert und aus der ätherischen Lösung der Äther abdestilliert, wobei die Amide in schönen Kristallen zurückbleiben. Oder man läßt unter Rühren und Kühlung das Chlorid bez. Bromid in überschüssiges wässeriges Ammoniak eintropfen, wobei sich die Amide in fester Form abscheiden. Zur Reinigung werden sie aus Petroläther umkristallisiert. — 116 g Diäthylessigsäure werden vermittels 215 g Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt und, sobald die Reaktion beendet ist, mit 110 g Brom versetzt. Die Substitution des Wasserstoffatoms durch Brom beginnt sofort; zur Vollendung und Förderung der Reaktion erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff nachläßt und Entfärbung eintritt. Hiernach läßt man das Reaktionsgemisch unter sorgfältigem Umrühren und unter Kühlung in wässeriges Ammoniak in reichlichem Überschuß zufließen, wobei sich das Amid abscheidet, welches durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wird. Nach den beschriebenen Darstellungsmethoden wird das Brom erst in die Dialkylessigsäure eingeführt, nachdem das „OH“ in der Carboxylgruppe durch Halogen substituiert ist. Auch die umgekehrte Reihenfolge der Operationen führt wohl zum Ziele, die Resultate sind nur weniger günstig.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 165 281) hat auch das Methylpropylbromacetamid eine hypnotische Wirkung. Seine Darstellung erfolgt beispielsweise, indem man das Diäthylacetylchlorid durch das Methylpropylacetylchlorid ersetzt, worauf man das erhaltene Brommethylpropylacetylchlorid in ätherischer Lösung in das Amid überführt. Letzteres stellt eine ölige Flüssigkeit vor, ist in Benzol, Chloroform und Äther leicht, in Wasser und Ligroin schwieriger löslich.

Verfahren zur Darstellung eines Benzoylderivates aus Phenyldihydrochinazolin von Kalle & Co. (D. R. P. Nr. 164 426) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf Phenyldihydrochinazolin Benzoylchlorid einwirken läßt. — 4,5 k Phenyldihydrochinazolin (Orexinbase bez. die entsprechende Menge salzsaures

Orexin) werden in 30 k Pyridin gelöst bez. suspendiert und durch eine Kältemischung gekühlt. Nach dem allmählichen Zulauf von 12 k Benzoylchlorid läßt man noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, neutralisiert die Pyridinbasen unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure, gießt die Lösung ab und wäscht den Rückstand nacheinander mit Wasser, Sodalösung und Wasser. Die Masse wird mit Alkohol verrieben, wobei sie kristallinisch wird. Man reinigt durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol und erhält so weiße Kristallnadeln vom Fp. 168 bis 169°, deren Zusammensetzung auf die Formel eines Phenyldibenzoyloxytetrahydrochinazolins stimmt. Beim Verseifen mit Säuren liefert der Körper wieder Orexin (Phenyldihydrochinazolin). — Die neue Verbindung soll zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von pharmazeutisch verwendbaren Chinazolinderivaten von S. Gabriel und J. Colman (D. R. P. Nr. 161401) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Chinazolin in der für die Darstellung quaternärer Salze üblichen Weise in Alkylchinazoliniumsalze überführt. — Chinazolin und Jodmethyl werden durch Stehenlassen oder schneller durch Erwärmen miteinander vereinigt und das entstandene Jodmethylat, Schmp. 127°, in wässeriger Lösung mit Kalilauge versetzt, wobei sich nach kurzer Zeit ein Kristallpulver abscheidet, welches die Formel $C_9H_{10}N_2O$ besitzt.

Verfahren zur Herstellung von p-Jodoanisol und p-Jodophenetol von A. Liebrecht (D. R. P. Nr. 161725) besteht darin, daß man p-Jodanisol und p-Jodphenetol entweder direkt oder nach Überführung in die Chlorjod- bez. Jodosoverbindungen mit Chlor, unterchloriger Säure u. dgl. oxydierenden Agentien behandelt oder die Jodosoverbindungen mit Wasserdampf destilliert. — Die Verbindungen wirken antiseptisch. — 5 g p-Jodanisol werden mit 100 cc einer Lösung von unterchloriger Säure (1 cc = 0,04 HClO) geschüttelt. Das Produkt wird gelb infolge Bildung des Jodidchlorids. Nach einiger Zeit gibt man weitere Lösungen unterchloriger Säure hinzu und läßt unter Schütteln so lange stehen, bis das gelbe Jodidchlorid in weiße Jodoverbindung verwandelt ist. Dann filtriert man ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und kristallisiert aus 50proz. Essigsäure um. — An Stelle der unterchlorigen Säure kann man zur Oxydation auch unterchlorigsaure bez. unterbromigsaure Salze, die Alkali enthalten können, verwenden, oder man kann Jodanisol in Wasser suspendieren und durch Einleiten von Chlor die Chlorierung und Oxydation bewerkstelligen. — 5 g p-Jodanisol werden in 30 cc Chloroform gelöst und mittels Einleiten von Chlor in das Jodidchlorid übergeführt. Das abgesaugte und getrocknete Produkt wird in Pyridin gelöst, mit Wasser versetzt und durch Einleiten von Chlor in die Jodoverbindung verwandelt. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man Jodanisol direkt in Pyridin löst und nach Zusatz von Wasser mit Chlor behandelt. — Das Jodidchlorid wird durch Wasser, durch verdünnte Natronlauge, Pyridinlösung u. s. w. weiß

gefärbt und in Jodosoverbindung übergeführt. Die Jodosoverbindung kann auch hergestellt werden durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine mit etwas Wasser versetzte Lösung von Jodanisol in Pyridin. Versetzt man die Jodosoverbindung mit Wasser und leitet Wasserdampf ein, so tritt Umwandlung in Jodanisol und Jodoanisol ein. Das Jodanisol entweicht mit den Wasserdämpfen, während Jodoanisol zurückbleibt. — 5 g p-Jodphenetol werden in 30 cc Chloroform gelöst und mittels Einleiten von Chlor in das Jodidchlorid übergeführt. Das abgesaugte Jodidchlorid wird in Pyridin gelöst, mit Wasser versetzt und durch weiteres Einleiten von Chlor in die Jodoverbindung verwandelt. Das abfiltrierte und mit Alkohol gewaschene Produkt wird aus 50proz. Essigsäure umkristallisiert. — Auch nach den Verfahren der anderen Beispiele ist Jodophenetol herstellbar. Das Chlor bez. die unterchlorige Säure können auch elektrochemisch zur Entstehung gebracht werden.

Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Brenzkatechinmonoalkyläther, insbesondere des Guajakols und Guäthols mit Eiweißstoffen von H. C. Fehrlin (D. R. P. Nr. 162 656) ist dadurch gekennzeichnet, daß man wässerige Lösungen koagulierbarer Eiweißstoffe mit den Brenzkatechinäthern vermischt, das Reaktionsprodukt abschleudert, trocknet, sowie auf 115 bis 120° erhitzt, alsdann die Verbindung mit indifferenten Lösungsmitteln auswäscht und nochmals trocknet. — 1 k Eieralbumin wird in 10 *l* Wasser gelöst und unter beständigem Umrühren oder Schütteln 650 g geschmolzenes oder in Alkohol gelöstes Guajakol eingetragen. Die dadurch entstehende Emulsion erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei, während der betreffende Brenzkatechinäther verschwindet. Das gallertartige, weiße Reaktionsprodukt wird entweder unmittelbar oder nach kurzem Erwärmen abgesaugt oder abgeschleudert und dann getrocknet. Das Trocknen wird am besten bei niedriger Temperatur in einem mit Rührwerk und Kühler versehenen Vakuumtrockenapparat vorgenommen; das Destillat, welches geringe Mengen Guajakol teils suspendiert, teils gelöst enthält, wird mit dem vorher erhaltenen Schleuderwasser zusammen für die nächste Portion verwendet. Das auf diese Weise getrocknete Produkt wird schließlich noch mehrere Stunden auf 115 bis 120° erhitzt, um es für den Magensaft gänzlich unverdaulich zu machen. Es wird dann noch mit einem indifferenten Lösungsmittel, wie Toluol u. dgl., einige Male gewaschen und dann wieder getrocknet und bildet dann ein hellbraunes Pulver, welches etwa 25 Proz. Guajakol in fester Bindung enthält und in Geruch und Geschmack schwach an den verwendeten Brenzkatechinäther erinnert. In Wasser und in gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol u. dgl., sowie in verdünnten Säuren ist es so gut wie unlöslich, in verdünnten Alkalien hingegen löst es sich langsam schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, und aus diesen Lösungen kann das Guajakol oder Guäthol durch Ansäuern und Ausäthern oder Abdestillieren im Dampfstrom wieder isoliert werden. 100 g Eiweiß

geben etwa 80 g Guajakolalbuminat. — 1 k Kasein wird mit 2 k Alkohol und 150 g Guajakol gemischt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet und liefert so ein dem Kasein ganz ähnliches, jedoch etwas dunkler gefärbtes Pulver. — Ähnliche Verbindungen mit den Brenzkatechinmonoalkyläthern werden erhalten mit anderen Eiweißstoffen beliebiger Herkunft und Darstellungsweise, wie Serumalbumin, Laktolalbumin, Gelatine oder den bekannten Peptonen und Albumosen und anderen Präparaten, wie Nutrose, Sanatogen, Sanatose, Tropon u. s. w. — Die Guajakol- und Guätholverbindungen sollen als Antiphthisica und Antidiarrhoica Verwendung finden.

Zur Herstellung von Jod- und Bromfetten läßt man nach E. Merck (D. R. P. Nr. 159 748) an Stelle von Chlorjod oder Chlorbrom (Pat. 96 495) bei Gegenwart von Wasser Jod oder Brom und ein Reduktionsmittel mit Ausnahme von Schwefelwasserstoff auf die Fettkörper in Mengen einwirken, die zur Bildung der theoretisch möglichen höchst gejodeten oder gebromten Verbindung unzureichend sind. In ein Gemisch von 5 k Sesamöl und einer Lösung von 1,5 k kristallisierter phosphoriger Säure in 2 *l* Wasser läßt man unter starkem Rühren und Kühlung 2,0 k Brom in solcher Geschwindigkeit zutropfen, wie es verbraucht wird. Die Operation verläuft sehr glatt und ist nach kurzer Zeit beendet. Die Aufarbeitung geschieht in üblicher Weise. Das erhaltene bromierte Öl ist dickflüssig, von gelber Farbe und zeigt einen Gehalt von 38 Proz. Brom. — In ein Gemisch von 5 k Sesamöl, 2 *l* Wasser und 300 g sehr fein gepulvertem Jod wird unter Rühren schweflige Säure eingeleitet, bis die Jodfärbung nahezu verschwunden ist. Nach Aufarbeitung in der gewöhnlichen Weise erhält man ein Jodfett von gelber Farbe und 5 Proz. Jodgehalt.

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbaryum und Natriumsalicylat der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 164 424) besteht darin, daß man entweder Natriumsalicylat auf Theobrominbaryum oder Natriumsalicylat auf Theobrominnatrium in Gegenwart eines löslichen Baryumsalzes, in beiden Fällen im Verhältnis von 2 Mol. Natriumsalicylat auf 1 Mol. Theobromin, einwirken läßt. — Das Präparat vereinigt die diuretische Wirkung des Theobromins mit der blutdruckerhöhenden Wirkung des Chlorbaryums und erreicht dadurch einerseits eine erhebliche Steigerung der Diurese, andererseits eignet es sich zur Anwendung in allen den Fällen, in welchen, wie bei Nierenleiden, die Anwendung von Chlorbaryum bei Abwesenheit eines Diureticums seiner gefäßverengernden Wirkung wegen nicht angebracht erscheint. — 4,95 T. trockenes Theobrominbaryum bez. die entsprechende Menge der noch feuchten, gut ausgewaschenen Theobrominbaryumfällung werden mit einer Lösung von 6,4 T. Natriumsalicylat oder einem geringen Überschuß in 50 Vol. Wasser bei gelinder Wärme gelöst, die Lösung klar filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. —

9 T. Theobromin werden gelöst in 25 Vol. Doppeltnormalnatronlauge und 100 Vol. Wasser. Andererseits werden 16 T. Natriumsalicylat und 6 T. Baryumchlorid in 125 Vol. Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt, zur vollständigen Klärung einige Zeit stehen gelassen, klar filtriert und das Filtrat bei 50° im Vakuum eingetrocknet.

Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 164663) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die nach den Pat. 129031 und 133587 darstellbaren Natriumsalze von Eiweißspaltungsprodukten mit bestimmten Mengen löslicher Wismutsalze und mit überschüssigen Mengen kohlensauren oder ätzenden Alkalis versetzt und die so gebildeten kolloidalen Lösungen durch Diffusion gegen Wasser reinigt. — Von einer Wismutnitratlösung, z. B. in Glycerin (50 g Nitrat in 200 cc Glycerin), werden 140 cc mit etwas Wasser verdünnt zu einer Lösung von 100 g lysalbinsaurem Natron in 2 *l* Wasser gegeben. Der sich abscheidende Niederschlag wird mit wenig reiner, 20proz. Natronlauge in Lösung gebracht, wobei stark alkalische Reaktion auftritt, dialysiert, bis alle Salpetersäure verschwunden und das Dialysationswasser nicht mehr alkalisch ist. Der Dialysatorinhalt wird im Vakuum zur Trockne verdampft. Das erhaltene Produkt enthält etwa 11 Proz. Bi, es stellt ein helles, gelbes bis braungelbes Pulver dar, das sich äußerst leicht in Wasser bereits in der Kälte mit gelblicher Farbe löst. In der Lösung ist das Wismut ohne vorherige Zerstörung des Moleküls nicht nachzuweisen; durch Schwefelwasserstoff wird eine braune Färbung, aber keine Fällung bewirkt. — Wird in obigem Beispiele die doppelte Menge Wismutnitratlösung angewendet, so erhält man ein Präparat mit einem Gehalt von etwa 20 bis 22 Proz. Bi. Auch unter Verwendung der Protalbinsäure oder eines Gemisches von Protalbinsäure und Lysalbinsäure bez. des Albumosenatriums entstehen die Wismutoxydkolloide.

Verfahren zur Herstellung von Schwefel oder Selen in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten der Chemischen Fabrik von Heyden, A.-G. (D. R. P. Nr. 164664) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefel oder Selen aus ihren Verbindungen nach bekannten Reaktionen auf nassem Wege bei Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen, deren Spaltungs- und Abbauprodukten abscheidet, die Lösung ansäuert, den erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser wieder in Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Alkali bis zur neutralen oder eben alkalischen Reaktion löst und endlich diese Lösung, gegebenenfalls nach vorheriger Dialyse, eindunstet oder mittels Alkoholen, eines Gemisches von Alkohol und Äther oder mittels Aceton fällt. Die Präparate sollen für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden. — 10 T. Schwefelnatrium werden in 2000 T. Wasser gelöst. Dazu wird 1 T. Albumin oder Albumose oder Pepton oder Gelatine gegeben und unter Umrühren zur Lösung gebracht. In diese Lösung leitet man schweflige

Säure bis zur vollständigen Zersetzung des Schwefelnatriums ein. Der erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen, abfiltriert und in Wasser unter Zugabe einer geringen Menge Alkali zur Lösung gebracht. Die Lösung wird nach event. vorhergegangener Dialyse eingedunstet. Man erhält auf diese Weise den kolloidalen Schwefel als weißgraues, haltbares, amorphes Produkt, welches sich in Wasser zu einer milchigen, im durchfallenden Licht bläulich erscheinenden Flüssigkeit löst. — 1 T. Albumin oder Albumose oder Pepton wird in 500 T. Wasser gelöst. Man trägt 10 T. eines Natriumpolysulfids ein und säuert die Lösung mit Essigsäure an. Der erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen und weiter behandelt, wie oben beschrieben. — Man kann anstatt der Eiweißkörper oder deren Verdauungsprodukte auch Spaltungsprodukte, welche durch Alkali- oder Säurewirkung erhalten wurden, anwenden. — 100 T. Natriumthiosulfat werden in 1000 T. Wasser gelöst. Man gibt 5 T. Albumin oder Albumose oder Pepton u. dgl. oder deren Zersetzungsprodukte hinzu, säuert an und behandelt den Niederschlag wie oben. — 2 T. lysalbinsaures Natrium löst man in 1000 T. Wasser. Man läßt 50 T. Chlorschwefel (S_2Cl_2) unter Umrühren einfließen. Vom abgesetzten Niederschlag hebert man ab und nimmt ihn mit verdünnter Natronlauge auf, filtriert von event. ausgeschiedenem unlöslichem Schwefel ab und säuert das Filtrat an. Man erhält einen weißen Niederschlag, welchen man auswäscht und wie oben weiter behandelt. — 2 T. Albumin oder Pepton oder Albumose löst man in 50 T. Wasser. Dazu bringt man eine Lösung von 15 T. selenigsaurem Natrium in 250 T. Wasser und fügt diejenige Menge Schwefligsäurelösung auf einmal hinzu, welche der Gleichung

$$2\,SO_2 + Na_2SeO_3 . 5\,aq. + 3\,H_2O = Se + 2\,NaHSO_4 + 7\,H_2O$$

entspricht. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des kolloidalen Selens in Form eines roten Niederschlages. Man kann die Reaktion durch Zugabe von etwa 100 T. konzentrierter Salzsäure beschleunigen und schnell zu Ende führen. Der erhaltene rote Niederschlag von Selen wird mit Wasser gewaschen und in Wasser unter Zugabe von ein wenig Alkali bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaktion zur Lösung gebracht. Die Lösung wird eingedunstet. Man erhält so das kolloidale Selen als rotbraune bis graue Masse, welche sich in Wasser zu einer blutroten, fluorescierenden Flüssigkeit löst.

Verfahren zur Herstellung fester, wasserlöslicher Halogenquecksilberoxydulsalze in kolloidaler Form enthaltender Präparate der Chem. Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 165 282) besteht darin, daß man wasserlösliche Quecksilberoxydulsalze in Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen und deren Abbauprodukten in Lösung mit Halogensalzen umsetzt und aus der entstandenen Lösung die kolloidalen Halogenquecksilberoxydulsalze in geeigneter Weise abscheidet. — In den kolloidalen Quecksilberoxydulsalzen erhält man Arzneistoffe, die gewisse Vorteile der löslichen und unlöslichen Quecksilbersalze in sich vereinigen. — 100 T. lysalbinsaures Natron löst man in 4000 T. Wasser, bringt eine Lösung von 40 T. Koch-

salz in 2000 T. Wasser hinzu und läßt eine Lösung von 120 T. Quecksilberoxydulnitrat in 4000 T. Wasser einfließen. Will man aus der erhaltenen Lösung das kolloidale Calomel in fester Form gewinnen, so fällt man durch Säurezusatz, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, löst ihn wieder in Wasser unter Zugabe einer geringen Menge Alkali und dunstet zur Trockne ein. — 20 T. Albumin oder Albumose oder Pepton oder 20 T. eines anderen Eiweißspaltungs- oder Abbauproduktes löst man in 500 T. Wasser, fügt eine Lösung von 17 T. Jodkalium in 1000 T. Wasser hinzu und läßt in das Gemisch unter Rühren eine Lösung von 26 T. Quecksilberoxydulnitrat in 2000 T. Wasser fließen. Die erhaltene gelbe Lösung dialysiert man. Nach dem Eindunsten wird das kolloidale Quecksilberjodür in Form eines orangefarbenen, in Wasser leicht mit gelber Farbe löslichen Pulvers von neutraler Reaktion erhalten.

Verfahren zur Herstellung eines festen wasserlöslichen Silberchromat in kolloidaler Form enthaltenden Präparates ders. Chem. Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 166 154) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Gewinnung des Silberchromats auf nassem Wege bei Gegenwart von Eiweißstoffen, eiweißähnlichen Substanzen und deren Abbauprodukten erhältliche rohe Lösung entweder durch Dialyse oder durch Ausfällen des Silberchromats mittels Säure und Wiederauflösen des ausgewaschenen Niederschlags unter Neutralisierung mit geringen Mengen Alkali reinigt und die gereinigte Lösung zur Trockne bringt. — Man löst z. B. 40 T. Albumose in 1000 T. Wasser. Man fügt 20 T. Kaliumbichromat in 500 T. Wasser hinzu und verrührt damit eine Lösung von 20 T. Silbernitrat in 500 T. Wasser. Das Reaktionsgemisch ist infolge der Anwendung des Bichromats sauer. Durch Zugabe von Alkali erhält man eine rot gefärbte Lösung des kolloidalen Silberchromats, aus welcher Silberchromat durch Ansäuern ausgefällt wird. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser aus, rührt den Rückstand mit Wasser an und gibt dann kleine Mengen Alkali bis zur neutralen oder gerade beginnenden alkalischen Reaktion zu. Die so erhaltene Lösung wird eingedunstet. — Das auf diese Weise erhaltene Silberchromat ist wasserlöslich und muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Es dient in der Therapie zur Herstellung sehr stark wirkender, antiseptischer Lösungen, die man selbstverständlich aus dem gewöhnlichen Silberchromat wegen dessen Unlöslichkeit nicht herstellen kann.

Verfahren zur Herstellung eines organischen Silberpräparats aus Gelatose und Silbersalzen unter nachträglichem Zusatz von Alkali von H. Brat (D. R. P. Nr. 163 815) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung des Silbersalzes und der Gelatose eine der Säure des Silbersalzes äquivalente Menge Alkali zugesetzt wird, worauf das organische Silberpräparat durch Fällen mit Alkohol oder durch Eindampfen nach vorhergehender Dialyse in feste Form übergeführt wird.

Zur Herstellung eines Doppelsalzes aus Eisenchlorid und salzsaurem Cotarnin läßt A. Voswinkel (D. R. P. Nr. 161 400)

1 Mol. Eisenchlorid auf 2 Mol. salzsaures Cotarnin bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart eines Lösungsmittels einwirken. — Man löst z. B. 285 g Cotarnin mit Hilfe von 360 g 25proz. Salzsäure in 2,5 k absolutem Alkohol. Sodann verdünnt man 675 g Eisenchloridlösung vom spez. Gewicht 1,280 mit 2,5 k absolutem Alkohol. Beide Lösungen werden gemischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt in feinen, orangefarbigen Blättchen ab, welche bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit zu derben, rubinroten Kristallgebilden zusammensintern. Das Doppelsalz wird von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol-Äther gewaschen und getrocknet. Das Präparat soll infolge seiner ausgezeichneten blutstillenden Wirkung therapeutische Verwendung finden.

Zur Herstellung eines unlöslichen basischen Aluminiumacetats erhitzt R. Reiss (D. R. P. Nr. 160 348) Aluminiumacetatlösungen mit einem Gehalt von mindestens 5 Proz. Aluminiumacetat für sich unter Druck oder mit Essigsäure. Es wird z. B. eine hochprozentige Aluminiumacetatlösung von etwa 15 Proz. Acetat mit $^1/_3$ konzentrierter Essigsäure versetzt und unter Umrühren so lange gekocht, als noch ein Niederschlag reichlich fällt, oder es wird eine wässerige Lösung neutralen Aluminiumacetats von etwa 15 Proz. Gehalt im Autoklaven erhitzt. Der Niederschlag wird in beiden Fällen in bekannter Weise getrennt, gewaschen und getrocknet.

Zur Darstellung von Oxysäureestern der Alkamine unterwirft Buchler & Cp. (D. R. P. Nr. 157 693) die aliphatischen Acidylderivate von Oxysäureestern der Alkamine der Einwirkung von Säuren oder ähnlich wirkenden Mitteln. — Acetyltropyltropein, nach Pat. 151 189 (J. 1904, 105) erhalten, wurde mit seinem fünffachen Volumen konzentrierter Salzsäure 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wodurch die Abspaltung der Acetylgruppe bewirkt war. Dann wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht bis zur völligen Ausfällung des gebildeten Alkaloids. Das umkristallisierte Atropin zeigt in jeder, auch in physiologischer Beziehung völlige Übereinstimmung mit dem natürlichen Atropin. — 20 g Acetyltropasäurechlorid werden mit 17 g salzsaurem Lupinin 1 Stunde auf dem Wasserbade behandelt und das Reaktionsprodukt wird mit dem mehrfachen Volumen konzentrierter Salzsäure 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und das Tropyllupinein abfiltriert. — 15 g Acetylsalicylchlorid werden mit 13,5 g salzsaurem Tropin erwärmt. Es entsteht das Acetylsalicyltropin. Dies wurde mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wodurch die Acetylgruppe abgespalten und das Salicyltropein gebildet wurde. — Statt der konzentrierten Salzsäure ließ sich zur Abspaltung der Acidylgruppe u. a. auch konzentrierte Chlorzinklösung verwenden, doch ist hierbei ein Erwärmen auf dem Wasserbade nötig. Man verdampft zweckmäßig die Lösung auf dem Wasserbade und ergänzt das entweichende Wasser zweimal. Dann wird die Flüssigkeit mit Kalilauge übersättigt und mit Chloro-

form extrahiert. Nach dem Verdampfen des Chloroforms erhält man die Base in gewünschter Reinheit. Die saure Gruppe ließ sich ferner auch abspalten durch Erwärmen mit einer essigsauren Lösung von Eisenchlorid. — In gleicher Weise wie die Acetylgruppe lassen sich auch andere Fettacidilgruppen abspalten; so läßt sich beispielsweise nach erfolgter Kondensation der Propionylsäurechloride mit Alkaminen die Propionylgruppe durch Mineralsäuren oder analog wirkende Mittel wieder eliminieren. Nicht aber gelingt nach den bisherigen Versuchen die Reaktion bei den halogenisierten Säurechloriden, bei denen ein Ersatz des Halogens durch Hydroxyl ohne gleichzeitige Wasserabspaltung bislang nicht geglückt ist.

Leicht lösliche, haltbare Alkylapomorphiniumsalze erhält R. Pschor (D. R. P. Nr. 158620) durch Behandeln der Apomorphinjodalkylate mit Schwermetallsalzen der betreffenden Säuren oder durch Umsetzen der freien quaternären Base mit Säuren, oder durch Einwirkung von Alkyläthern der Sauerstoffsäuren oder Alkylhalogeniden auf Apomorphin selbst. — 51 g Apomorphinjodmethylat werden in Alkohol gelöst und so lange mit etwa 40 g Silberchlorid in frisch gefälltem, feuchtem Zustande geschüttelt, bis in einer filtrierten Probe kein Jod mehr nachzuweisen ist. Die alkoholische Lösung, welche das Apomorphinchlormethylat enthält, wird von den Silberverbindungen durch Filtration getrennt und durch Abdestillieren des Alkohols eingeengt. Aus der konzentrierten Lösung kristallisiert das Chlormethylat bei starkem Abkühlen in farblosen, glänzenden Prismen, die nach dem Trocknen bei 205 bis 210° schmelzen. — 51 g Apomorphinjodmethylat werden in Methylalkohol gelöst und mit 20 bis 30 g Silbersulfat unter allmählicher Zugabe desselben durchgeschüttelt. Zeigt sich die filtrierte Lösung frei von Jod, so wird sie mit Barythydrat geschüttelt, nach kurzem Durchleiten von Kohlensäure filtriert, mit methylalkoholischer Bromwasserstofflösung genau neutralisiert und der Alkohol bis auf etwa 100 cc abdestilliert. Durch Zusatz von 400 bis 500 cc Aceton scheidet sich das Brommethylat kristallinisch ab und wird durch Umkristallisieren aus zwei Teilen Methylalkohol und vier Teilen Aceton in farblosen Schuppen oder sechsseitigen Platten gewonnen, die ein Molekül Kristallaceton enthalten. Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 180°. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther. — 133 g Apomorphinbase werden in 4 bis 5 *l* Äther gelöst und 45 g Methylnitrat hinzugegeben. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur im wohlverschlossenen Gefäß ist die alkalische Reaktion der Mischung verschwunden. Das Apomorphinmethylnitrat hat sich kristallinisch ausgeschieden, wird abgesaugt und aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkristallisiert. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, farblose Blättchen.

Zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins behandelt J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 165898) Morphin mit Alkylbromiden oder Dialkylsulfaten und führt die Additionsprodukte der

letzteren in Bromide über. 100 g feingepulvertes Morphin werden z. B. in 500 g absolutem Alkohol suspendiert, 40 bis 50 g Methylbromid zugefügt und in einem geeigneten Gefäß unter Schütteln auf 40 bis 50° erwärmt. Nach 8 bis 12 Stunden ist eine Probe in Wasser klar löslich, die Reaktion also beendet. Das entstandene, in absolutem Alkohol nur wenig lösliche Brommethylat wird abgesaugt und zur völligen Reinigung aus warmem Wasser oder verdünntem Spiritus umkristallisiert. Die Verbindung bildet farblose, feine Nadeln, die bei 260° zusammensintern und bei 265 bis 266° schmelzen. Sie löst sich leicht in warmem Wasser. — 100 g feingepulverte Morphinbase werden in 300 bis 400 g Chloroform suspendiert, 100 cc Dimethylsulfat zugefügt und einen Tag im Schüttelapparate geschüttelt. Das entstandene und in Chloroform wenig lösliche Methylmorphiniummethylatsulfat wird abgesaugt, durch Waschen mit Chloroform oder Äther vom anhaftenden Dimethylsulfat (vom angewendeten Überschuß herrührend) befreit und kurze Zeit an der Luft getrocknet. Darauf wird es in 300 g kalten Wassers gelöst, nötigenfalls von Spuren unveränderter und ungelöst bleibender Morphinbase abfiltriert und mit 300 cc einer kalt gesättigten Bromkalilösung versetzt. Nach wenigen Augenblicken gesteht die Lösung zu einem dicken Brei feiner Nädelchen, welche das Morphinbrommethylat darstellen; es wird nach einigen Stunden abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther von J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 166 362) besteht darin, daß man Morphinalkyläther nach bekannten Methoden in die quaternären Bromalkylate verwandelt, oder die quaternären Morphinbromalkylate nach bekannten Methoden in die Alkyläther überführt, oder Morphin unter Anwendung von einem Molekül Alkali und zwei oder mehr Molekülen Bromalkyl in die Bromalkylate der Morphinalkyläther überführt. — Es werden z. B. 100 g Codeïn in 250 g Chloroform gelöst, die durch das frei gewordene Kristallwasser getrübte Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren in ein gut verschließbares Gefäß 50 g Brommethyl hinzugegeben. Unter starker Selbsterwärmung, die zweckmäßig durch Kühlung gemildert wird, beginnt sogleich die Ausscheidung des Codeïnbrommethylats, zunächst das Öl, das aber bald kristallinisch wird; nach einigen Stunden ist die Lösung zu einem festen Kristallbrei erstarrt. Es wird abgesaugt und mit etwas Chloroform nachgewaschen. — Die Ausbeute ist quantitativ, das erhaltene Codeïnbrommethylat ein weißes, kristallinisches Pulver und sogleich rein. Schmp. 261°. Aus heißem Wasser (1 : 0,75) kristallisiert die Verbindung in sechsseitigen Prismen. — 50 g feingepulvertes Morphinbrommethylat, das aus dem Dimethylsulfatadditionsprodukt des Morphins durch Umsetzung mit gesättigter Bromkaliumlösung erhalten werden kann, werden in 200 cc absoluten Alkohols, der 2,4 g Natrium gelöst enthält, zur Lösung gebracht und nach Zugabe von 15 g Brommethyl etwa 2 Stunden auf 50 bis 70° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der größere Teil des

entstandenen Codeïnbrommethylats aus der neutral reagierenden Lösung ab; der Alkohol wird abdestilliert, der Rest desselben auf dem Dampfbade verjagt und der Rückstand mit 50 g heißen Wassers aufgenommen. Beim Erkalten kristallisiert der größere Teil des Codeïnbrommethylats frei von Bromnatrium aus; der übrige Teil kann durch Extraktion mit Methyl- oder Äthylalkohol und nochmalige Kristallisation aus Wasser vollends gereinigt werden. — An Stelle von Brommethyl können auch Chloralkyl, Mono- und Dialkylsulfate und Sulfosäurealkylester verwendet werden; andererseits kann man das Natrium durch äquivalente Mengen Kalium, Natronhydrat oder Kalihydrat, den absoluten Alkohol durch gewöhnlichen Spiritus oder Methylalkohol ersetzen.

Zur Darstellung von 8-Aminotheobromin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten lassen Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 164425) Ammoniak oder Amine auf 8-Brom- oder 8-Chlortheobromin einwirken (vgl. Pat. 156900). — 1 T. 8-Bromtheobromin wird mit 10 T. alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Gefäß ungefähr 9 Stunden auf 180° erhitzt. Die Aminoverbindung ist nach dem Erkalten in fein kristallischem Zustande ausgeschieden. — Das freie 8-Aminotheobromin kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser; bei 350° bräunt es sich und schmilzt gegen 400° unter Zersetzung. — 1 T. 8-Bromtheobromin wird mit 10 T. Anilin während 10 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man einen Kristallbrei, der abgesaugt wird. Durch Waschen mit Äther und verdünnter Essigsäure wird das noch anhaftende Anilin entfernt. Das 8-Phenylaminotheobromin wird in reinem Zustande am besten durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure in der Hitze gewonnen. Es fällt dann in äußerst feinen Nädelchen aus, die gegen 350° unter Dunkelfärbung schmelzen.

Alkaloide einiger mydriatisch wirkender Solanaceen untersuchten E. Schmidt und A. Kircher (Arch. Pharm. 1905, 303).

Neue Schlafmittel. W. Gössling (Apoth. 1905, 558) unterscheidet: 1. Mittel, deren Wirkung auf dem Gehalte an Halogen beruht, 2. auf dem Gehalte an Alkylradikalen, 3. an Aldehyd- oder Ketongruppen. Aus der ersten Gruppe wird in neuester Zeit der Trichlorisopropylalkohol unter dem Namen Isopral, $CCl_3CHOH.CH_3$, in den Handel gebracht, farblose, bei 49° schmelzende Kristalle. Es sollen diesem Mittel die unangenehmen Nebenwirkungen des Chloralhydrats fehlen. In der zweiten Gruppe haben Äthylgruppen eine sicherere Wirkung als Methylgruppen. Das Sulfonal, $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$, steht dem Trional, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$, und dieses wieder dem Tetronal, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>C<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$, nach. Durch prompte Wirkung und Unschädlichkeit zeichnet sich aus das neue Mittel Veronal, die

Diäthylbarbitursäure, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5} > C < \frac{CO - NH}{CO - NH} > CO$, oder Diäthylmalonylharnstoff, dessen Wirkung auf der Anwesenheit der Diäthylgruppe beruht. Das Veronal stellt farblose, bei 191° schmelzende Kristalle dar von schwach bitterem Geschmack. Die Mittel der dritten Gruppe haben wenig therapeutische Bedeutung. Hierher gehören Paraldehyd und das unter dem Namen Hypnon in den Handel gebrachte Acetophenon.

Verfahren zur Gewinnung keimfreier und hochwirksamer Stoffwechselprodukte des Rauschbrandbacillus von A. Schattenfroh und R. Grassberger (D. R. P. Nr. 161 622) ist dadurch gekennzeichnet, daß flüssige Rauschbrandkulturen durch eine frisch hergestellte Filterschicht aus breiförmig geschlämmter Kreide, die auf porösen Materialien aufruht, filtriert wird.

Verfahren zur Herstellung von Ermüdungstoxinen und deren Antitoxinen von W. Weichardt (D. R. P. Nr. 161 621) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Tiere intensiv ermüdet, dadurch in ihrem Organismus Ermüdungstoxine anhäuft, diese durch Entnahme von Blut- oder Organplasma oder geeigneten Exkreten oder Sekreten isoliert und zum Zwecke der Antitoxingewinnung das so erhaltene Toxin bez. toxinhaltige Plasma andern Tieren injiziert und dann diesen Tieren Blut oder geeignete Exkrete oder Sekrete entzieht.

Verfahren zur Überführung der aus dem Saft der Nebennieren isolierbaren wirksamen Nebennierensubstanz ($C_9H_{13}NO_3$, Schmelzpunkt 208°) in eine reizlose haltbare Lösung von schwach alkalischer Reaktion der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 160 397) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Salze der Borsäure mit der Nebennierensubstanz in molekularen Mengen unter Anwesenheit von Wasser bez. physiologischer Kochsalzlösung zusammenbringt.

Verfahren zur Abscheidung genuiner Proteine aus ihren Lösungen und zur Trennung genuiner Proteine von Salzen, Extraktivstoffen, Albumosen und Peptonen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 164 762) besteht darin, daß man eiweißhaltige Flüssigkeiten mit Alkohol in so geringer Menge versetzt, daß hierdurch eine Fällung oder Trübung nicht hervorgebracht wird, und daß man hierauf die Reaktion der Flüssigkeit ändert und die Proteine durch einen Überschuß von Alkali bez. von Säure abscheidet, oder daß man eiweißhaltige Flüssigkeiten mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge ohne Erzeugung von Niederschlägen versetzt und die Proteine aus den alkalischen Lösungen durch Säurezusatz ausfällt.

Verfahren zur Herstellung einer Oxyhämoglobinlösung von J. Hendrikszoon (D. R. P. Nr. 165 037) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine in bekannter Weise mit Kochsalzlösung behufs Entfernung der letzten Serumteile centrifugierte Blutkörperchenmasse mit Asbest und Wasser in einem Schüttelapparat behandelt und hierauf

die Oxyhämoglobinlösung von dem das Stroma zurückhaltenden Asbest durch Filtrieren getrennt wird.

Herstellung nicht hygroskopischer, in Wasser unlöslicher Blutalbuminpräparate. Die Deutschen Roborinwerke (D. R. P. Nr. 164 323) behandeln tierisches Blut mit organischen Calciumsalzen bei Gegenwart von Calciumhydroxyd zur Herstellung nicht hygroskopischer, in Wasser unlöslicher Blutalbuminpräparate mit hohem Gehalt an leicht resorbierbarem Eisen aus defibriniertem tierischen Blut.

Verfahren zur Herstellung eines kieselsäurehaltigen Kaseinpräparats von A. Bernstein (D. R. P. Nr. 161 842) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Kasein in Alkalialbuminat umwandelt, alsdann kieselsaures Alkali zusetzt und Säure zufügt, bis die zunächst steife Masse dünnflüssig wird. 100 g Kasein werden mit 650 cc Wasser unter Erwärmen gerührt. Hierzu fügt man 35 cc einer wässerigen Ammoniaklösung von etwa 0,98 spez. Gew. Es findet eine schnelle Auflösung des Eiweiß unter Bildung von Alkalialbuminat statt. Man versetzt nach dem Erkalten mit 35 bis 45 cc einer käuflichen Lösung von kieselsaurem Natron und fügt allmählich Essigsäure oder Phosphorsäure hinzu. Durch Zusatz der Säure kommt die Flüssigkeit zum Erstarren, wird aber durch weiteren Zusatz von Säure wieder dünnflüssig. Die Lösung hat alsdann schwach alkalische Reaktion. Die durch Überschuß der Säure stellenweis entstandene Eiweißfällung verschwindet allmählich bei alkalischer Reaktion der Flüssigkeit. — Die Herstellung der Natronverbindung geschieht in derselben Weise. In diesem Falle setzt man zu 100 g Kasein nach Vermischung mit heißem Wasser passend 15 g Natriumcarbonat und behandelt weiter wie beschrieben.

Verfahren zur Darstellung der in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen organischen Phosphorverbindung in Form der freien Säure von S. Posternak (D. R. P. Nr. 160 470). — Die nach dem Verfahren des Pat. 147 969 (J. 1904, 300) durch Zerlegen des Kupferniederschlages aus 100 k Ölkuchen oder Samen erhaltene Lösung wird im Vakuum eingedunstet, der Sirup mit ungefähr der doppelten Menge der zur Umsetzung der vorhandenen Salze nötigen Schwefelsäure zusammengebracht, hierauf mit einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 1 bis 3 Vol. Äther extrahiert und das Lösungsmittel verdunstet. Infolge der stark sauren Eigenschaften der freien phosphoorganischen Säure tritt beim Eindampfen der alkoholisch-ätherischen Lösung teilweise Veresterung ein. Um den gebildeten Ester in die freie Säure überzuführen und zu der reinen, einheitlichen Säure zu gelangen, ist es daher erforderlich, den Rückstand wieder in Wasser zu lösen, die erhaltene Lösung behufs Verseifung der beigemengten Ester mit einem Überschuß von Alkali zu kochen, hierauf die phosphoorganische Säure mittels eines Metallsalzes wieder zu fällen und den abfiltrierten und gut ausgewaschenen Nieder-

schlag mittels Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Nach Abfiltrieren des Schwefelmetalls und Eindampfen der wässerigen Lösung im Vakuum erhält man dann die freie phosphoorganische Säure in sirupöser Form, vollkommen frei von organischen Beimengungen irgendwelcher Art. Die erhaltene Säure stellt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure eine gelblich gefärbte Substanz von honigartiger Beschaffenheit dar. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2P_2H_8O_9$.

Verfahren zur Herstellung löslicher, saurer Salze der organischen, in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen Phosphorverbindung von S. Posternak (D. R. P. Nr. 164 298) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die in Wasser unlöslichen Salze der Säure oder Salzgemische in Wasser durch Zusatz einer Säure auflöst und in Gegenwart eines bestimmten Überschusses der Säure ohne vorherige Ausfällung von Basen mit Alkohol ausfällt, wobei die zuzusetzende Säure so gewählt wird, daß sie mit der Base des verarbeiteten unlöslichen Salzes ein in verdünntem Alkohol lösliches Erdalkali- bez. Metallsalz bildet. — Es werden z. B. 10 k eines unlöslichen, mit Kalk vollständig gesättigten Kalksalzes der organischen Phosphorverbindung in etwa 30 *l* einer 10proz. Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und mit etwa 35 *l* Alkohol von 95 Proz. gefällt. Die Fällung wird abfiltriert und abgepreßt, die Preßkuchen nochmals mit Wasser angerührt, wieder filtriert und hierauf im Vakuum bei etwa 50 bis 60° getrocknet. Man erhält auf diese Weise ein blendend weißes Pulver, das sich in Wasser vollkommen auflöst und aus dem zweifachsauren Kalksalz besteht. Es enthält 22,49 Proz. Phosphor und 12,49 Proz. Calcium.

Verfahren zur Herstellung eines Eisenrhodanid enthaltenden Peptonpräparates von M. Baum (D. R. P. Nr. 166 361) ist dadurch gekennzeichnet, daß man wässerige Albuminlösung mit Eisenrhodanid versetzt und das Gemisch des entstehenden Niederschlags mit der Flüssigkeit der Einwirkung von Pepsinsalzsäure unterwirft. — Frisches Hühnereiweiß wird mit Wasser bis zu der bekannten scheinbaren Lösung unter Vermeidung der Schaumbildung verarbeitet und darauf die Lösung durch Kolieren oder besser durch Centrifugieren von dem dem Eiweiß eigentümlichen Zellgewebe getrennt. Die Lösung wird nunmehr bis zu einem gewissen Grade verdünnt und enthält die Albumine und Globuline des Eiweißes. Diese werden durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von Eisenrhodanid in gewisser Konzentration und unter fortwährendem Rühren als feinflockige Koagula vollständig gefällt. Das ganze wird hierauf mit künstlichem Magensaft (Pepsinsalzsäure) versetzt und einer 4 bis 6 Stunden währenden künstlichen Verdauung bei 40 bis 42° im Rührwerk unterworfen. Die Albumine und Globuline werden hierbei peptonisiert und das Rhodaneisen an das Pepton unter Bildung und Ausscheidung eines unverdaulichen Nucleïns gebunden.

Verfahren, eisenhaltiges Bier herzustellen, von M. Barsickow (D. R. P. Nr. 164245) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf Bier unter Luftabschluß metallisches Eisen einwirken läßt.

Sanatogen ist nach J. Hoppe (Münch. med. W. 51, 2294) unverhältnismäßig teuer.

Ätherische Öle und Riechstoffe.

Verfahren zur Darstellung von nach Veilchen riechenden Produkten aus den durch Kondensation von Citral oder Lemongrasöl mit Aceton oder seinen Homologen oder mit Acetessigester oder ähnlichen Derivaten des Acetons oder seiner Homologen mittels Alkalien oder Säuren zu erhaltenden sog. Pseudoverbindungen von P. Alexander (D. R. P. Nr. 157647) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Produkte mit Wasser oder indifferenten Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz von solchen Salzen, die bei höherer Temperatur keine Säure abspalten, auf Temperaturen über 100° erhitzt. Ein Gemisch gleicher Raumteile Pseudojononcarbonsäureester, Wasser und Alkohol wird 10 bis 12 Stunden lang mit Druckgefäß auf 170 bis 180° erhitzt. Dabei findet Abspaltung von Kohlendioxyd statt. Das wie üblich isolierte Reaktionsprodukt wird der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen und die außerhalb der Grenzen der Jononfraktion siedenden Anteile von neuem der gleichen Behandlungsweise unterzogen.

Zur Darstellung von Hydraten des Pseudojonons und seiner Homologen behandeln Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 164366) Pseudojonon oder dessen Homologe nach ihrer Auflösung zu Schwefligsäureverbindungen in Wasser nacheinander mit sauren und alkalischen Mitteln. — Beispielsweise wird die Bisfulfitverbindung des Pseudojonons durch Behandeln mit sauren Mitteln umgewandelt in das in Wasser lösliche Hydrat der Pseudojononhydrosulfosäure, welches beim darauf folgenden Behandeln mit alkalischen Mitteln ein dickflüssiges, schwach riechendes Hydrat des Pseudojonons abscheidet, das um 180° bei 15 mm Druck siedet und dessen Semicarbazon bei ungefähr 130° schmilzt. Beim öfteren Destillieren, selbst im Vakuum, findet allmählich teilweise Zersetzung des Öles unter Erniedrigung des Siedepunktes statt. — Zur Darstellung des Hydrates aus Pseudojonon werden beispielsweise 10 T. Pseudojonon mit 19 T. Natriumbisulfitlauge und dem gleichen Gewicht Wasser so lange am Rückflußkühler gekocht, bis Lösung eingetreten ist. Nach dem Erkalten läßt man zweckmäßig unter Kühlung ungefähr 15 T. einer etwa 25proz. Schwefelsäure (oder die äquivalenten Mengen anderer saurer Mittel, wie Salzsäure, Oxalsäure, Alkalibisulfat u. s. w.) einfließen und versetzt nach mehrtägigem zur Hydratisierung erforderlichen Stehenlassen bei Zimmertemperatur mit einem Überschuß etwa 30proz. Natronlauge oder mit Kalilauge oder Barythydrat. Das hierbei sich abscheidende dickflüssige Pseudojononhydrat geht von 170

bis 190° bei 12 mm Druck über. In der gleichen Weise entsteht aus dem aus Methyläthylketon und Citral erhältlichen Methylpseudojonon das Methylpseudojononhydrat als dickflüssiges Öl, das um 190° bei 15 mm Druck siedet. Die Produkte sollen zur Herstellung von Riechstoffen dienen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 165 726) behandelt man an Stelle von Pseudojonon und dessen Homologen andere ungesättigte organische Verbindungen nach ihrer Auflösung zu Schwefligsäureverbindungen in Wasser nacheinander mit sauren und alkalischen Mitteln. Beispielsweise erhält man Citronellidenacetonhydrat wie folgt: 1 T. Citronellidenaceton wird mit etwa 2 T. Natriumbisulfitlauge unter Zusatz von 0,5 bis 1 T. Wasser durch Kochen in Lösung gebracht. Alsdann versetzt man mit 0,5 bis 0,7 T. konzentrierter Schwefelsäure (oder der äquivalenten Menge Salzsäure, Kaliumbisulfat, Trichloressigsäure u. s. w.), die man zuvor mit Wasser verdünnt hat, um ein Erwärmen zu vermeiden, und läßt mehrere Tage stehen. Die gebildete Schwefligsäureverbindung des Citronellidenacetonhydrates wird durch etwa 1 T. Natronhydrat (oder der äquivalenten Menge eines anderen Alkalis) zerlegt. Das sich abscheidende Hydrat wird abgehoben und im Vakuum fraktioniert. Das Citronellidenacetonhydrat siedet um 175° bei 12 mm. — Carvonhydrat wird aus Carvon wie folgt erhalten: 1 T. Carvon wird in 2,5 T. einer 36,5proz. Natriumbisulfitlauge durch Erhitzen unter Rückfluß zur Lösung gebracht. Die erkaltete Lösung wird mit 0,8 T. konzentrierter Schwefelsäure, die zuvor mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt wurde, versetzt. Nach ungefähr achttägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird die Lösung in ungefähr das gleiche Volumen ungefähr 30proz. Natronlauge eingegossen. Das sich abscheidende zähflüssige Carvonhydrat siedet im reinen Zustande von 153 bis 154° bei 12 mm und schmilzt bei 43°. Sein Semicarbazon schmilzt bei 177°, sein Oxim bei 113°.

Zur Herstellung einer Eucalyptolformaldehydverbindung läßt F. Henschke (D. R. P. Nr. 164 884) auf Eucalyptol Formaldehyd unter Zusatz eines Kondensationsmittels einwirken. 100 g Eucalyptol, 50 g Trioxymethylen und 20 g Kalilauge 40° B. werden einige Stunden unter häufigem Umschütteln auf 100° erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt mit 500 g Äther gemischt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung des freien Formaldehyds und der Lauge mit Wasser ausgeschüttelt, darauf läßt man den Äther verdunsten. An Stelle der Kalilauge können auch andere Kondensationsmittel, wie Natronlauge, Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., in demselben Gewichtsverhältnisse verwendet werden. Trioxymethylen kann auch durch gasförmigen Formaldehyd oder die entsprechende Menge wässeriger Formaldehydlösung ersetzt werden.

Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Nerol) aus dem durch Verseifung der Einwirkungsprodukte von Eisessig und Schwefelsäure oder von Essigsäureanhydrid auf Linalool oder linaloolhaltige Öle erhaltenen Gemisch von Terpenalkoholen von Heine & Co. (D. R. P. Nr. 165 894) ist dadurch gekennzeichnet, daß

man aus dem Alkoholgemisch durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid oder von Anhydriden anderer zweibasischer Säuren die sauren Ester der primären Alkohole herstellt, diese nach vorausgegangener Reinigung mit Alkalien verseift, das Produkt im Vakuum oder mit Wasserdampf rektifiziert und aus dem so erhaltenen Gemisch des Alkohols mit Geraniol das letztere durch Behandeln mit wasserfreiem Chlorcalcium entfernt. — 2 k Linalool (oder Coriandrol) werden in 5 k Eisessig gelöst und bei guter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 30 g konzentrierter Schwefelsäure in 100 g Eisessig unter Umrühren versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und das abgehobene Öl mit einer Lösung von 500 g Ätzkali in 3 k 90proz. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmung auf dem Wasserbade verseift. Das verseifte und gut gewaschene Oel wird weiter mit Dampf rektifiziert und dann im Vakuum in der Weise fraktioniert, daß die bei der Einwirkung der Eisessig-Schwefelsäure entstandenen Terpene und unverändertes Linalool in der Hauptsache entfernt werden. Die höher siedenden Anteile, welche vorwiegend aus Terpineol, Geraniol und Nerol bestehen (etwa 50 Proz. des verseiften Öles), werden mit gleichen Teilen Phthalsäureanhydrid und Benzol etwa $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Hierbei gehen nur die primären Alkohole in saure Phthalsäureester über, während andere Alkohole nicht reagieren. Aus dem Reaktionsgemisch entfernt man das unangegriffene Anhydrid durch Ausfrierenlassen unter Zugabe von 1 bis 2 T. Petroläther und Absaugen und befreit das Filtrat von Benzol und Petroläther durch Destillation. Die zurückbleibenden sauren Phthalsäureester werden in verdünnter Sodalösung gelöst und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis die Extrakte geruchlos geworden sind. Alsdann fällt man die Lösung der phthalestersauren Natronsalze mit verdünnter Schwefelsäure, zieht die freien Phthalestersäuren mit Äther aus und verseift sie mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Die durch Zusatz von Wasser ausgefällten primären Alkohole werden im Vakuum oder mit Wasserdampf rektifiziert. Diese Alkohole bestehen aus Geraniol und Nerol. Durch mehrfaches Behandeln dieses Gemisches mit etwa gleichen Teilen feingepulvertem wasserfreiem Chlorcalcium, mit welchem nur das Geraniol eine in Petroläther unlösliche Verbindung eingeht, und Rektifizieren des aus der petrolätherischen Lösung, nach Abtreibung des Petroläthers, verbleibenden Öles wird das Nerol $C_{10}H_{18}O$ erhalten. Die Ausbeute an letzterem beträgt 5 bis 10 Proz. — Anstatt das bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf Linalool entstandene und danach verseifte Reaktionsprodukt erst zu fraktionieren, kann man es natürlich auch direkt mit Phthalsäureanhydrid, wie oben beschrieben, behandeln.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 165 895) hat sich gezeigt, daß an Stelle von Linalool auch dessen Ester mit Essigsäure und anderen Fettsäuren bez. Öle, welche, wie z. B. Petitgrainöl, diesen Alkohol und dessen

Ester enthalten, zur Gewinnung des Nerols verwendet werden können, wobei unter Linalool alle diejenigen ungesättigten aliphatischen Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$ zu verstehen sind, welche bei etwa 195 bis 200° sieden und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citrale geben, also auch Coriandrol, Nerolol, Lavendol, Aurantiol und andere. — 2 k technisches Linalylacetat (etwa 80 Proz. Ester enthaltend) werden mit $1^1/_2$ k Essigsäure etwa 8 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wird mit alkoholischem Kali, wie vorhin angegeben, verseift und auf Nerol weiter verarbeitet. Die Ausbeute beträgt etwa 15 Proz. — 2 k Petitgrainöl werden mit $1^1/_2$ k Essigsäureanhydrid etwa 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die weitere Verarbeitung des mit Wasser ausgefällten Reaktionsproduktes erfolgt wie vorhin.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 165 896) wurde gefunden, daß an Stelle von Eisessig und Schwefelsäure auch andere Fettsäuren und andere Mineralsäuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, oder analog wirkende Mittel, wie saure Sulfate, Zink-, Aluminium- oder Eisenchlorid, treten können; auch wird die Umwandlung bereits bewirkt durch organische Säuren allein, z. B. Ameisensäure oder Essigsäure, welche man bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat oder mit oder ohne Anwendung von Druck, einwirken läßt. — 2 k Linalool (-Licareol aus Öl von Bois de Rose femelle) werden mit 2 k Eisessig 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die weitere Verarbeitung des mit Wasser ausgefällten Reaktionsproduktes erfolgt nach Angabe des Hauptpatents. — 2 k Linalool werden mit 1,2 k Eisessig und 1 k trockenen Natriumacetats 6 Stunden auf 160 bis 180° im Autoklaven erhitzt. Die weitere Verarbeitung des mit Wasser ausgefällten Reaktionsproduktes erfolgt wie vorhin. Ausbeute etwa 10 Proz. — 2 k Linalool werden in $1^1/_2$ k Eisessig gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von $^1/_4$ k Eisenchlorid in der doppelten Menge Eisessig versetzt. Nach etwa 3- bis 4tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und weiter verarbeitet. Ausbeute etwa 5 Proz. — 2 k technisches Linalylacetat (70- bis 80proz.) werden mit $1^1/_2$ k Eisessig vermischt und mit einer Lösung von 0,150 k Phosphorsäure (spez. Gewicht 1,700) in 0,300 k Eisessig unter Kühlung versetzt und das Ganze etwa 30 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann weiter verarbeitet.

Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin durch Erhitzen mit wässerigen Säuren von Fritzsche & Co. (D. R. P. Nr. 162 822) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die verdünnten wässerigen Säuren einwirken läßt, ohne 12 Atm. oder 190° zu überschreiten. — 40 T. Heliotropin, 800 T. Wasser, 20 T. Salzsäure werden $3^1/_2$ Stunde bei 5 Atm. (150°) erhitzt und geben 20 T. Protokatechualdehyd und 17,2 T. Heliotropin zurück. — Zum Trennen des Protokatechualdehyds benutzt man entweder die große Flüchtigkeit des Heliotropins, indem man von der Reaktionsmasse nach der Neutra-

lisation das Heliotropin abbläst und den Protokatechualdehyd durch Eindampfen gewinnt. Oder man alkalisiert die Reaktionsmasse, extrahiert mit Äther das Heliotropin und nach dem Ansäuern endlich den Protokatechualdehyd. Oder der Protokatechualdehyd wird nach Neutralisation durch Bleisalze gefällt und aus der Fällung, z. B. durch Schwefelwasserstoff, in Freiheit gesetzt und schließlich durch Eindampfen aus der wässerigen Lösung gewonnen. Der so gewonnene Protokatechualdehyd soll als billiges Ausgangsmaterial für Vanillin dienen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 166 358) führt man die Spaltung des Heliotropins in Gegenwart von solchen Stoffen aus, welche Lösungsmittel für Heliotropin sind. — 10 k Heliotropin werden mit 140 *l* Wasser und 14 k Natriumbisulfit im Autoklaven erhitzt, wie es im Hauptpatente angegeben ist.

Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Piperonal oder Piperonalchlorid von Schimmel & Cp. (D. R. P. Nr. 165 727) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Piperonal oder Piperonalchlorid mit fertiggebildeten oder entstehenden Halogenverbindungen des Schwefels oder mit Sulfurylchlorid mit oder ohne Lösungsmitteln behandelt und den entstehenden gechlorten Methylenäther des Piperonals oder Piperonalchlorids in bekannter Weise durch Kochen mit Wasser in Protokatechualdehyd überführt. — 15,4 k Piperonal werden mit 26,8 k Einfachchlorschwefel auf etwa 130° erhitzt. Sobald die anfangs ziemlich lebhafte Salzsäureentwickelung beendet ist, wird das Reaktionsgemisch längere Zeit mit Wasser gekocht, wobei ein regelmäßiger Kohlensäurestrom entweicht. Nach Beendigung der Reaktion wird vom abgeschiedenen Schwefel abfiltriert und der Protokatechualdehyd der wässerigen Lösung mit Äther entzogen. — 15,4 k Piperonal werden mit 26,8 k Sulfurylchlorid auf etwa 80° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion, die ziemlich stürmisch verläuft, wird das Produkt mit Wasser gekocht und nach dem Erkalten der Protokatechualdehyd ausgeäthert. — 22,2 k Piperonalchlorid werden mit 20,4 k Zweifachchlorschwefel wie im Beispiel I behandelt, jedoch unter Zusatz von 8 k Toluol. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser wird das Toluol mit Wasserdampf abgeblasen und der Protokatechualdehyd wie oben isoliert. — In ein auf etwa 130° erhitztes Gemisch von 15,4 k Piperonal und etwa 5 k Schwefel werden allmählich 14 k Chlor eingeleitet. Darauf wird das Gemisch noch so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung beendet ist, und das Reaktionsprodukt wie bei den obigen Versuchen weiter verarbeitet.

Verfahren zur Darstellung von Cyklogeranioliden-aceton der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158 075) besteht darin, daß man den nach Pat. 141 973 erhältlichen Cyklogeraniolenaldehyd mit Aceton kondensiert. — 4 T. Cyklogeraniolenaldehyd werden in 10 T. Aceton gelöst und die Lösung mit 0,2 T. Natriumäthylat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen, anfänglich in Salzwasser, später bei Zimmertemperatur, wird die rotbraune

Lösung mit Wasser verdünnt, mit Weinsäure neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl besteht im wesentlichen aus unverändertem Aldehyd und dessen Acetonkondensationsprodukt, die durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden. Cyklogeraniolidenaceton ist ein farbloses dickliches, bei 130 bis 135° (14 mm) siedendes Öl, welches verdünnt einen sehr angenehmen und ausgiebigen, an Veilchen und Rosen erinnernden Geruch besitzt. — Die Verbindung soll als Riechstoff Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen durch Kondensation von Aceton und seinen Homologen mit einem hydrierten cyklischen Aldehyd derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 164 505) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Aceton oder dessen Homologe mit dem Aldehyd bez. dem Gemenge der Aldehyde, welche sich aus der gemäß Pat. 148 206 (J. 1904, 117) erhältlichen Trimethylcyklohexencarbonsäure gewinnen lassen, kondensiert. — Man löst 1 T. Pseudo-Cyklocitral in 3 T. Aceton, gibt die Lösung von 0,05 T. Natrium in 1 T. Alkohol hinzu und läßt 2 Stunden in Eiswasser, dann mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die bräunliche Lösung wird jetzt mit Wasser verdünnt, mit einer Säure, am besten Weinsäure, neutralisiert, oder damit angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Nachdem das überschüssige Aceton abgetrieben ist, gehen nicht kondensiertes Pseudo-Cyklocitral und Pseudo-Cyklocitralidenaceton mit den Wasserdämpfen als farbloses Öl über. Es wird dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther entzogen; die ätherische Lösung wird über entwässertem schwefelsaurem Natron getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Oel durch fraktionierte Destillation im Vakuum in Pseudo-Cyklocitral und Pseudo-Cyklocitralidenaceton geschieden.

Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole der Cyklöcitrylidenreihe von A. Verley (D. R. P. Nr. 160 834) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der Cyklocitrylidenessigsäure oder Jonon mit Magnesiumjodalkyl behandelt und die Additionsprodukte mit Wasser zerlegt werden. Die Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der Citrylidenessigsäure mit Magnesiumjodalkyl behandelt, die entstehenden Additionsprodukte mit Wasser zerlegt und der so gewonnene Alkohol mit Säuren in die cyklische Verbindung umgewandelt wird.

Verfahren zur Darstellung von Estern aus Alkoholen und Phenolen von J. Houben (D. R. P. Nr. 162 863) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkohole oder Phenole auf Alkylmagnesiumchloride und die so entstehenden Magnesiumverbindungen sodann auf Anhydride oder Chloride aliphatischer Säuren einwirken läßt. — 8,8 T. zerkleinertes Magnesiummetall werden in einem Autoklaven mit 400 T. trockenem Äther übergossen, 25 T. Chlormethyl oder 40 T. Chloräthyl eingepreßt und die Reaktion durch Zugabe von etwas fertiger Alkylmagnesiumchloridlösung eingeleitet. Oder man verwendet 13 T. Magnesium, 250 T. Äther und 70 T. Benzylchlorid im offenen, mit

Rückflußkühler und Trockenrohr versehenen Gefäß und kommt dann ohne Anregungsmittel der Reaktion aus. Wenn alles Metall aufgezehrt ist und die Reaktion, die zeitweilig durch Kühlung des Autoklaven oder Kolbens gemäßigt werden muß, beendet ist, tropft man in die mit Eis gekühlte Alkylmagnesiumchloridlösung allmählich 50 T. wasserfreies Linalool und gibt nach ungefähr einstündigem Schütteln der Reaktionsmasse 40 T. Essigsäureanhydrid oder 31 T. Acetylchlorid unter beständigem Schütteln oder Rühren hinzu. Die Temperatur wird auf 0 bis 5° gehalten. Nach mehrstündigem Stehen der Masse bei Zimmertemperatur versetzt man sie mit zerkleinertem Eis, wodurch sich zwei klare Schichten bilden. Die obere, ätherische enthält das entstandene Linalylacetat, welches durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen werden kann und unter 12 mm Druck bei 98 bis 100° siedet. — 9 T. Magnesium werden, wie oben beschrieben, mit 25 T. Chlormethyl oder 40 T. Chloräthyl in 400 T. Äther zur Reaktion gebracht oder 13 T. Magnesium in 250 T. Äther mit 70 T. Benzylchlorid. Allmählich und unter Eiskühlung werden sodann 50 T. wasserfreies Terpineol und nach beendeter Umsetzung 45 T. Propionsäureanhydrid oder 36 T. Propionylchlorid zugetropft. Aus der Reaktionsmasse läßt sich das Terpinylpropionat als unter 11,5 mm Druck bei 119 bis 121° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit isolieren. — Zu einer, aus 16 T. Magnesium, 750 T. Äther und 50 T. Chloräthyl oder 40 T. Chlormethyl bereiteten Alkylmagnesiumchloridlösung gibt man 50 T. feingepulvertes, wasserfreies Terpin unter beständigem Schütteln oder Rühren des Reaktionsgemisches und nach Aufhören der Gasentwickelung 70 T. Essigsäureanhydrid oder 55 T. Acetylchlorid unter scharfer Eiskühlung. Das Terpindiacetat entsteht in fast quantitativer Ausbeute. Es destilliert unter 13 mm Druck bei 146 bis 148° als farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit, die beim Sieden unter Luftdruck in Terpinylacetat, Essigsäure und einen wohlriechenden Kohlenwasserstoff zerfällt.

Zur Darstellung von Bornylendiamin unterwirft P. Duden (D. R. P. Nr. 160103) das Oxim des Amino-, Isonitroso- oder Isonitrocamphers der Einwirkung reduzierender Mittel. In die siedende alkoholische Lösung von 1 T. Aminocampheroxim trägt man allmählich 2,5 bis 3 T. Natriummetall ein. Nach der Auflösung des Metalles wird der Alkohol durch einen Dampfstrom entfernt; die Destillation wird zweckmäßig so geleitet, daß am Schluß eine höchst konzentrierte Lauge entsteht. Die als Ölschicht an der Oberfläche abgeschiedene Diaminbase wird mit Äther gesammelt, geringe Mengen von unverändertem Oxim bleiben dabei als Natriumsalz zurück. Man erhält so die Diaminbase als wachsartige Masse, die unter Atmosphärendruck bei 246° siedet und sich leicht in Wasser auflöst. — 1 T. Campherdioxim bez. Nitroisonitrosocampher wird in verdünntem Alkali gelöst und diese Lösung unter gutem Schütteln allmählich mit einem großen Überschuß (etwa das zehnfache der berechneten Menge) Natriumamalgam versetzt. Da eine vollständige Umwandlung beider Oxime auch bei An-

wendung eines großen Überschusses von Amalgam nur schwierig zu erzielen ist, entzieht man schließlich das gebildete Bornylendiamin der alkalischen Lösung mit Äther und reinigt es wie oben angegeben. Das unverändert gebliebene Oxim läßt sich aus der alkalischen Lösung durch Säurezusatz wieder abscheiden. — Unterwirft man eine alkalische Lösung der genannten Oxime unter Benutzung einer hohen Stromdichte an einer Bleikathode der elektrolytischen Reduktion, so tritt ebenfalls eine ziemlich vollständige Umwandlung in Bornylendiamin ein. Die Isolierung der Diaminbase aus der alkalischen Lösung und die weitere Reinigung der erhaltenen Rohbase geschieht nach den im ersten Beispiel gemachten Angaben.

Zur Darstellung von Campher aus Isoborneol bewirkt die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 157 590) die Oxydation des Isoborneols mit wässerigen Lösungen von Permanganat ohne Zusatz von Säuren. 10 k Isoborneol werden in feingepulvertem Zustand oder in 10 k Benzol gelöst und mit einer Lösung von 10 k Kaliumpermanganat in 1 cbm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gut durchgerührt, bis die Farbe des Permanganats verschwunden ist. Durch Abtreiben mit Dampf und Umkristallisieren aus Petroläther wird der Campher rein erhalten. Anstatt in 1proz. wässeriger Lösung zu arbeiten, kann man natürlich auch eine konzentriertere Permanganatlösung allmählich zufließen lassen, indem man dafür Sorge trägt, daß die Konzentration in dem Oxydationsgefäß nicht wesentlich über 1 Proz. steigt.

Zur Darstellung von Campher unterwirft dieselbe Chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 158 717) Isobornylester der Oxydation. 127 T. Isobornylacetat werden in 2000 T. Eisessig oder einer anderen geeigneten, durch Oxydationsmittel nicht angreifbaren Säure gelöst und mit 78 T. Chromsäure oxydiert. Nach beendeter Reaktion wird der Überschuß des Lösungsmittels abdestilliert, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und in der üblichen Weise gereinigt. — Oder 127 T. Isobornylacetat werden mit 78 T. Chromsäure in 2000 T. Wasser so lange bei etwa 90° gut verrührt, bis keine freie Chromsäure mehr nachweisbar ist. Nach dem Erkalten scheidet sich der Rohcampher kristallinisch aus. Er wird in der üblichen Weise weiter gereinigt. — An Stelle von Chromsäure können natürlich äquivalente Mengen chromsaurer Salze und Säuren Verwendung finden. — Bei Anwendung anderer Oxydationsmittel verläuft die Reaktion analog. An Stelle des Essigsäureesters lassen sich auch andere Ester des Isoborneols, z. B. der Benzoesäure- oder Ameisensäureester anwenden, doch ist das Isobornylacetat, weil am leichtesten zugänglich, an erster Stelle zu empfehlen.

Zur Darstellung von Campher aus Isoborneol erwärmt dieselbe Chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 161 523) ein Gemisch von Isoborneoldämpfen mit Sauerstoff oder Luft, sei es mit oder ohne Benutzung von Kontaktsubstanzen. 1 k Isoborneol wird auf etwa 160° erhitzt und durch langsames Überleiten von 300 *l* Sauerstoff

in Dampf verwandelt. Dieses Dampfgemisch wird über Spiralen aus Kupferdrahtnetz bei einer Temperatur von etwa 180° so geleitet, daß es während 3 Stunden diese Temperatur behält. Nach dem Passieren wird das Dampfgemisch abgekühlt, wobei sich ein Sublimat absetzt, das 20 Proz. Campher enthält neben unverändertem Isoborneol, welches wieder in die Fabrikation genommen wird. Andere Ketone oder Aldehyde treten nicht auf. Es werden nur geringe Mengen von Kohlensäure gebildet (etwa 1 Proz. des Ausgangsmaterials entsprechend). — 1 k Isoborneol wird auf etwa 170° erhitzt und durch einen Luftstrom von etwa 300 *l* in Dampf übergeführt. Dieser Luftstrom wird bei 175 bis 177° über Kupfer derartig geleitet, daß die einzelnen Teile des Dampfgemisches etwa 3 Stunden mit dem erhitzten Kupfer in Berührung sind. Das abgekühlte Sublimat enthält etwa 6 Proz. Campher neben unverändertem Isoborneol, das wieder in die Fabrikation zurückgeht.

Zur Darstellung von Campher aus Borneol oder Isoborneol bewirkt dieselbe Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 161 306) die Oxydation der erwähnten Alkohole durch Behandlung mit Ozon. 10 k Isoborneol werden in 40 k niedrig siedendem Petroläther gelöst und 10 k Wasser hinzugegeben. Alsdann wird die zur Oxydation notwendige Menge Ozon bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wird ein Teil des Petroläthers abdestilliert und dadurch der Campher zur Kristallisation gebracht. — 10 k Borneol werden in 75 k 95proz. Essigsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur Ozon hindurchgeleitet, bis der der größte Teil des Ozons unverbraucht hindurchgeht. Alsdann destilliert man die Hauptmenge der Essigsäure ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, neutralisiert mit Soda und reinigt den ausgeschiedenen Campher in bekannter Weise.

Verfahren zur Reinigung von Campher von A. Hesse (D. R. P. Nr. 164 507) besteht darin, daß der Campher in Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Zersetzung der Verunreinigungen event. schwach erwärmt, die Verunreinigungen oder deren Zersetzungsprodukte in bekannter Weise (Dekantieren, Filtrieren, Ausschütteln u. s. w.) entfernt und aus der schwefelsauren Lösung der Campher durch Verdünnen mit Wasser oder durch Extrahieren mit geeigneten Lösungsmitteln gewonnen wird. — 10 k eines Gemisches von 20 Proz. Camphen mit 80 Proz. Campher werden mit 80 bis 100 k einer 65- bis 70proz. Schwefelsäure geschüttelt oder gerührt und die schwefelsaure Lösung von dem ungelösten abfiltriert bez. dekantiert. — Die schwefelsaure Lösung wird zunächst mit geringen Mengen (etwa 5 Proz. vom Volumen der Lösung) Petroläther, Benzol oder anderen mit Schwefelsäure nicht mischbaren Lösungsmitteln ausgeschüttelt; hierdurch werden die geringen Mengen der Verunreinigungen, welche noch in der Lösung suspendiert sind, und außerdem ein kleiner Teil (etwa 2 bis 5 Proz.) des gelösten Camphers aufgenommen. Nach der Dekantierung dieser Lösung wird durch wiederholtes Ausschütteln der schwefelsauren Lösung mit

größeren Mengen (etwa 15 bis 20 Proz.) der erwähnten Lösungsmittel der gesamte in Lösung befindliche Campher gewonnen. Wenn nötig, wird mit diesem das Verfahren nochmals wiederholt, dann ist der Campher rein und weiß.

Ätherisches Öl von Achillea nobilis. Versuche von P. Echtermeier (Arch. Pharm. 1905, 241) ergaben, daß das blaue Öl des Edelschafgarbenöls, trotz der verschiedenen Siedepunkte, mit dem des Kamillenöls und des Galbanumöles sehr nahe verwandt sein muß.

Die Konstitution des Eucarvons bestimmte O. Wallach (Lieb. Ann. 339, 44). — H. Rupe und P. Schlochoff (Ber. deutsch. 1905, 1719) untersuchten das Carvon, — C. Harries und M. Johnson (das. S. 1832) die Überführung des Carvons in α-Phellandren.

Die Prüfung von Terpentinöl besprechen Utz (Chem. Rev. 1905, 99) und E. Valenta (Chemzg. 1905, 807).

Die Darstellung des Terpentinöles durch trockene Destillation bürgert sich nach Utz (Ph. Centrh. 45, 1007) immer mehr ein.

Gingergrasöl. Nach H. Walbaum und O. Hüthig (J. prakt. 1905, 459) wird das im Handel unter dem Namen Gingergrasöl bekannte, in der Parfümerie verwendete ätherische Öl im Innern Indiens dargestellt und über Bombay den verschiedenen Verbrauchsplätzen Europas zugeführt. Weder über die Stammpflanze, noch über den eigentlichen Produktionsort dieses schon seit vielen Jahren bekannten Öles konnte bis jetzt das geringste ermittelt werden. — Nach den mitgeteilten Untersuchungen ist dieses Öl im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen zusammengesetzt: d-α-Phellandren, d-Limonen, Dipenten, Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, i-Carvon, Geraniol und Dihydrocuminalkohol.

Die Bestimmung der Aldehyde im Citronenöle beschreibt E. Berté (Chemzg. 1905, 805).

Patschuliöl untersuchte J. Rodié (Rev. appl. 8, 57).

Das ätherische Birkenknospenöl untersuchten H. v. Soden und F. Elze (Ber. deutsch. 1905, 1636).

Indigo.

Zum Reinigen von Indigo behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 158 500) denselben mit Phenolen oder deren Äthern. — 1 T. fein gemahlener Indigo wird in einem mit Rührer versehenen Kessel mit 3 T. Rohcarbolsäure innig gemischt und die Mischung mehrere Stunden im Ölbade unter gutem Rühren auf etwa 120 bis 140° erhitzt; nach dem Erkalten wird der Kesselinhalt abgesaugt, zunächst mit Carbolsäure, dann zur Entfernung dieser mit verdünnter Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen und getrocknet; der so erhaltene Indigo ist nahezu 100prozentig. — 1 T. fein gemahlener Indigo wird in der beschriebenen Weise im Rührkessel mit Ölbad bei 150 bis 160° mit 3 T. α-Naphtoläthyläther behandelt, der Kesselinhalt

nach dem Erkalten abgesaugt und erst mit Naphtoläther, dann mit Spiritus nachgewaschen und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung mit Wasser leicht dissociirender Verbindungen von Indigofarbstoffen mit Alkalien und Erdalkalien derselben B. A. S. F. (D. R. P. Nr. 158625) besteht darin, daß man die Indigofarbstoffe mit konzentrierten wässerigen oder alkoholischen Lösungen von Alkalien, Erdalkalien oder mit alkoholischen Lösungen von Alkoholaten bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme zusammenbringt. 100 T. Indigo rein B. A. S. F. in Pulver werden mit 800 T. Alkohol, in welchem 33 T. Natrium gelöst wurden, gut durchgeschüttelt, bis die blaue Farbe des Indigos verschwunden ist und die Mischung dunkelgrün erscheint. Man saugt ab, wäscht mit etwas Alkohol nach und trocknet. — In vorstehendem Beispiel kann der Indigo durch seine Homologen und das Natrium durch die äquivalente Menge Kalium oder Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd ersetzt werden. — Oder 100 T. Indigo rein B. A. S. F. in Pulver werden mit 30 T. Ätznatron 96 Proz. und 40 T. Alkohol in einer Kugelmühle so lange gut gemahlen, bis die Farbe der Mischung nicht mehr blau, sondern dunkelgrün ist. Das Pulver ist direkt weiter verwendbar. — 100 T. Indigo rein B. A. S. F. in Pulver werden mit 150 T. stark konzentrierter wässeriger Natronlauge, z. B. von 48° Bé., zu einer homogenen Paste vermahlen und diese unter Rühren kurze Zeit auf 60 bis 70° erhitzt, bis die Paste gleichmäßig dunkelgrün geworden ist. Je konzentrierter die Lauge ist, um so niedriger ist die erforderliche Temperatur und um so kürzer die Reaktionsdauer. Verdünntere Alkalien, z. B. Natronlauge von 40° Bé., erfordern höhere Temperaturen und längere Einwirkungsdauer, wodurch leicht eine teilweise Zerstörung des Indigos herbeigeführt werden kann. — 100 T. Indigo rein B. A. S. F. in Pulver werden mit 75 T. entwässertem Baryumhydroxyd innig vermahlen, die Mischung mit 80 T. gut entwässertem Alkohol angeteigt und auf etwa 70° erwärmt, bis die Masse eine grüne Farbe angenommen hat. Nach dem Abtreiben des Alkohols, am besten im Vakuum, wird die neue Verbindung in trockenem Zustand erhalten. — 100 T. p-Tolylindigo werden in 800 T. Alkohol, in welchem 40 T. Ätznatron gelöst wurden, suspendiert. Das Ganze wird auf etwa 40° erwärmt und unter Rühren so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die blaue Farbe völlig in Dunkelgrün übergegangen ist. — In gleicher Weise lassen sich die am Stickstoff substituierten Analogen des Indigos in grüne Verbindungen überführen, wenn man bei der Reaktion die Luft ausschließt.

Verfahren zur Darstellung beständiger Chlorderivate des Indigos sowie seiner Homologen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 160817) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Chlor oder chlorentwickelnde Substanzen auf Indigo oder seine Homologen bei Abwesenheit von Wasser und in Gegenwart der Halogenverbindungen des Phosphors und Schwefels sowie bei An- oder Abwesenheit von Chlorüberträgern einwirken läßt. Es werden z. B.

26,2 T. Indigo in 300 T. gut gekühlten Phosphoroxychlorids suspendiert, worauf man unter starker Kühlung 14,2 T. Chlor einleitet. Man läßt einige Zeit stehen, gießt das Reaktionsprodukt auf Eis oder in gekühltes Ligroin ein, filtriert und wäscht. Zur Entfernung etwaiger Zersetzungsprodukte kocht man das erhaltene Rohprodukt mit Natronlauge aus. — 29,2 T. o-Tolylindigo werden in 300 T. gut gekühlten Sulfurylchlorids unter Zugabe von 0,2 T. Jod eingetragen, dann werden unter starker Kühlung 7,1 T. Chlor eingeleitet. Nach beendigter Reaktion destilliert man das Sulfurylchlorid im Vakuum ab und verfährt weiter wie oben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 162 670) können an Stelle der Halogenverbindungen organische Säurechloride, z. B. Acetylchlorid oder Benzylchlorid, mit Erfolg verwendet werden. Es werden z. B. 20 T. Indigo in 100 T. Acetylchlorid suspendiert, worauf man unter guter Kühlung Chlor im Überschuß einleitet. Das Reaktionsprodukt wird direkt abgesaugt und mit heißer verdünnter Natronlauge behandelt.

Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Indigofarbstoffen derselben B. A. S. F. (D. R. P. Nr. 163 280) besteht darin, daß man Indigweiß oder dessen Homologe bez. Analoge in Gegenwart einer Salzsäure oder Schwefelsäure, welche mindestens 25 Proz. Säure enthalten, bei Temperaturen nicht über 20° mit Chlor behandelt. — 20 k Indigweiß werden in stark rauchender Salzsäure suspendiert und 10,9 k Chlor unter Kühlung eingeleitet. Das entstandene Produkt ist Chlorindigo. Als Zwischenprodukt läßt sich Chlorindigweiß nachweisen. Der so erhaltene Chlorindigo bildet ein blaues, in Alkohol, Chloroform, Eisessig u. s. w. im Vergleich zu Indigo ziemlich leicht lösliches Pulver. Durch Hydrosulfit und Natronlauge läßt er sich reduzieren und färbt dann die Faser in schönen lebhaften Tönen an. In der Hitze sublimiert er unter partieller Zersetzung.

Herstellung von Chlorderivaten des Indigo. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 164 384) hat das Verfahren des Pat. 154 338 (J. 1904, 135) dahin geändert, daß man Chlor in Gegenwart einer wenigstens 35proz. Salzsäure oder einer Schwefelsäure von wenigstens 63° Bé. bei niedriger Temperatur auf Indigo bez. seine Homologen einwirken läßt. — 131 k Indigo werden in eine bei 0° gesättigte Salzsäure eingetragen und darauf 71 k Chlor eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wird, wie in dem Hauptpatent angegeben, aufgearbeitet. Der erhaltene Farbstoff bildet ein blaues Pulver, welches die Faser in röteren und lebhafteren Tönen anfärbt als gewöhnlicher Indigo. In den üblichen Lösungsmitteln ist dieser Farbstoff viel leichter löslich als der letztere und auch als Bromindigo. In der Hitze sublimiert er. — 262 T. Indigo werden unter Umrühren und Kühlen in 4000 T. Schwefelsäure von 63° Bé. eingetragen und 100 bis 120 T. Chlor am besten unter Druck eingeleitet. Man läßt die Temperatur nicht unter 8° sinken. Sobald das Chlor verbraucht ist, wird auf Eis gegossen und filtriert. Bei Anwendung stärkerer Schwefelsäure, z. B. von 66° Bé., muß zur Vermeidung der Sulfierung sorgfältig gekühlt werden. Auch kann man

Gemische von konzentrierter Schwefelsäure mit Salzsäure verwenden. — 30 k o-Tolylindigo werden in rauchender Salzsäure suspendiert und 15 k Chlor eingeleitet. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Das entstandene Produkt ist ein blaues Pulver, welches in der Hitze unter partieller Zersetzung sublimiert. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es ziemlich leicht löslich. — 159 k m-Xylylindigo werden mit rauchender Salzsäure verrührt und unter Kühlung 71 k Chlor eingeleitet. Das Produkt wird wie oben abgeschieden und gereinigt. Es bildet ein blaues, teilweise sublimierbares Pulver, welches sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht auflöst.

Verfahren zur Darstellung von Indigweiß derselben B. A. S. F. (D. R. P. Nr. 164 509) besteht darin, daß man auf Indoxyl bez. Indoxylsäure in alkalischer Lösung, vorteilhaft in Form der sie enthaltenden Alkalischmelzen, mit oder ohne Zusatz von die Reaktion beschleunigenden Agentien, wie Eisensalzen oder Sulfiten, in Wasser suspendierten Indigo einwirken läßt. — In 2000 T. Wasser werden 35 T. fein verteilter Indigo suspendiert. Nach dem Aufheizen bis auf etwa 90° werden unter Rühren nach und nach 400 T. einer 10proz. Indoxylschmelze eingetragen, welche nach dem Verfahren des Pat. 63 310 durch Verschmelzung von 30 T. Glycinalkali, 20 T. Ätzalkali und 50 T. gebranntem Kalk dargestellt ist. Binnen kurzer Zeit nimmt die Lösung eine tieforangerote Färbung an, und der Indigo geht als Indigweiß in Lösung. Diese kann in bekannter Weise von überschüssigem freien Alkali befreit werden und ist dann sofort zum Färben geeignet. — In 2000 T. zum Kochen erhitztem Wasser werden 35 T. fein verteilter Indigo suspendiert. Nach Zusatz einer Auflösung von 2½ T. kristallisiertem Ferrosulfat werden 300 T. einer 12- bis 13proz. Indoxylsäureschmelze eingetragen, welche nach dem Verfahren des Pat. 85 071 durch Verschmelzen von 30 T. phenylglycincarbonsaurem Alkali und 70 T. Ätzalkali dargestellt ist. Der Indigo geht fast sofort in Lösung. An Stelle des Ferrosulfats kann man auch Natriumsulfit (15 T.) verwenden. Die Indigweißbildung ist alsdann nach kurzem Kochen beendet. — Oder in 1000 T. heißes Wasser werden 200 T. einer wie im vorigen Beispiel dargestellten Indoxylschmelze eingetragen. Man leitet nun einen kräftigen Luftstrom so lange hindurch, bis sich reichlich Indigo abzuscheiden beginnt. Nach dem Filtrieren kann das Indigweiß durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt werden.

Verfahren zur Reduktion von Indigo, seinen Homologen und Substitutionsprodukten der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 165 429) besteht darin, daß man auf dieselben Eisenpulver bei Gegenwart von Alkalilaugen, welche 10° Bé. nicht wesentlich unterschreiten, einwirken läßt. — In einem Rührkessel löst man 110 T. Ätznatron in 640 T. Wasser und trägt 60 T. fein verteiltes Eisen ein. Nach dem Aufheizen auf 75° werden 250 T. Indigo rein B. A. S. F. nach und nach hinzugegeben. Der Indigo geht in kurzer Zeit in Lösung. Durch Absaugen und Waschen des Eisenrückstandes

erhält man sofort eine Indigweißlösung von etwa 30 Proz. — In 250 T. Natronlauge von 40° Bé. trägt man unter Rühren 60 T. Eisenpulver ein, erwärmt auf etwa 80° und gibt dann 300 T. Bromindigo hinzu. Der Farbstoff ist in kurzer Zeit reduziert.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Präparate aus o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon sowie seinen Homologen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 160 783) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Substanzen mit den Alkalisalzen der Benzylanilinsulfosäuren, deren Homologen und Substitutionsprodukten mischt. Es werden z. B. 125 k o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon und 100 k benzylanilinsulfosaures Natron in einer Kugelmühle gepulvert und innigst gemischt. Das so gewonnene Produkt ist in Wasser leicht löslich; die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkalien Indigo ab. — In diesem Beispiele kann ersetzt werden: Das o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon durch die äquivalenten Mengen seiner Homologen. Das benzylanilinsulfosaure Natron durch ein anderes Alkalisalz derselben Säure oder durch die Alkalisalze homologer oder substituierter Benzylanilinsulfosäuren, sowie durch Gemenge dieser Salze.

Darstellung von bromiertem Indigo. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 161 463) haben das Verfahren des Pat. 149 989 dahin geändert, daß man an Stelle von konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren verdünntere Halogenwasserstoffsäuren verwendet mit der Maßgabe, daß man bei zunehmender Verdünnung der Säure deren Menge verringert, um die Bildung von Bromisatin nach Möglichkeit einzuschränken. — 131 T. Indigo werden mit etwa 250 T. verdünnter, z. B. 28proz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure mit kräftigem Rührwerk verrührt und unter guter Kühlung allmählich 70 (oder je nach dem gewünschten Bromierungsgrad) mehr Teilen Brom versetzt. Wenn alles Brom verschwunden ist, wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und gewaschen. — 131 T. Indigo in feiner Verteilung werden mit 600 T. etwa 30proz. Fluorwasserstoffsäure verrührt. Man läßt sodann bei etwa 10 bis 15° das Brom allmählich und unter Kühlung zulaufen, und zwar je nach dem Grade der gewünschten Bromierung etwa 70 bis 160 T. Brom. Wenn alles Brom verschwunden ist, wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und gewaschen. — Das Brom aus der durch den Substitutionsvorgang gebildeten Bromwasserstoffsäure läßt sich in der im Pat. 149 989 (J. 1904, 139) angegebenen Weise wieder für die Substitution nutzbar machen.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 163 039) ist dadurch gekennzeichnet, daß man solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe R — N — CH_2 — CO
|
(worin „R" Phenyl oder dessen Homologe bedeutet) ein- oder mehreremal im Molekül enthalten, ausgenommen die orthocarboxylierten Derivate derselben, mit Alkali- oder Erdalkalimetallen oder deren Legierungen

oder Amalgamen, mit oder ohne Anwendung von Fluß- oder Verdünnungsmitteln, auf höhere Temperaturen erhitzt. — In einem passenden, mit Rührwerk versehenen Gefäße wird ein Gemenge von 1000 k Ätzkali und 650 k Ätznatron zum Schmelzen gebracht und der schmelzenden Masse 150 k Natrium hinzugefügt. Zweckmäßig bedient man sich einer Bleinatriumlegierung mit etwa 10 bis 20 Proz. Natrium. Nunmehr werden, vorteilhaft bei Luftabschluß, bei einer Temperatur von etwa 220 bis 230° 500 k Phenylglycinkali langsam eingetragen und hierauf so lange weiter erhitzt, bis eine Probe der Schmelze beim Auflösen in Wasser keine merkbare Wasserstoffentwickelung mehr zeigt. Nunmehr wird die so gewonnene Leukoschmelze in der allgemein üblichen Weise auf Indigo verarbeitet. — Während man beim Verschmelzen von Phenylglycin mit Ätzalkalien allein, nach Heumann, bekanntlich im günstigsten Falle 8 bis 10 Proz. vom Gewicht des angewendeten Phenylglycins an Indigo erhält, werden hier Ausbeuten von 40 bis 50 Proz. und mehr erzielt. — In vorstehendem Beispiele kann man ersetzen: a) das Phenylglycin durch seine Homologen oder durch die eingangs näher gekennzeichneten aromatischen Verbindungen in äquivalenten Mengen; b) das Natrium durch die äquivalenten Mengen anderer Alkali- oder Erdalkalimetalle. — Die Schmelzführung und Aufarbeitung der Leukoschmelze erfolgt in allen Fällen so wie oben angegeben.

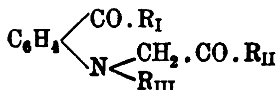
Verfahren zur Herstellung von chloriertem Indigo derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 165 049) besteht darin, daß man trockenes Indigweiß in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendiert, mit Chlor bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Druck unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, z. B. Jod, behandelt. — In etwa 50 *l* Tetrachlorkohlenstoff werden etwa 0,1 k Jod gelöst. In diese Lösung werden 4 k trockenes, reines Indigweiß gebracht und die Flüssigkeit mittels eines energisch wirkenden Rührers durchgerührt. Unter fortwährendem raschen Rühren und unter Kühlung wird nun die berechnete, z. B. aus Braunstein und Salzsäure entwickelte, zur Bildung von Dichlorindigo genügende Menge Chlor, z. B. 6 At., eingeleitet. Wenn alles Chlor verbraucht ist, wird der entstandene Chlorindigo abfiltriert, mit etwas Chlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet. — An Stelle von Jod können auch andere Überträger, wie z. B. Eisenoxydulsalze, ferner an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff andere indifferente, wasserfreie Verdünnungsmittel verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 166 213) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Erdalkalinitride, zweckmäßig bei Gegenwart von Fluß- oder Verdünnungsmitteln, auf solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe $R - \underset{|}{N} - CH_2 - CO$ (worin „R" bedeutet Phenyl oder dessen Homologen) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, ausgenommen die orthocarboxylierten Derivate der erwähnten aromatischen Verbindungen, bei höherer Temperatur ein-

wirken läßt. — In einem passenden, mit Rührwerk versehenen Gefäße wird ein Gemenge von 280 T. Phenylglycinkali, 500 T. eines annähernd molekularen Gemenges von Ätzkali und Ätznatron und 100 T. Magnesiumnitrid bei 220 bis 270° so lange erhitzt, bis das Reaktionsprodukt tief orange bis braun erscheint. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung von dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd abfiltriert und nunmehr die klare Leukolösung in bekannter Weise auf Indigo verarbeitet. — In vorstehendem Beispiele kann man ersetzen: a) das Phenylglycin durch seine Homologen oder durch die eingangs näher gekennzeichneten aromatischen Verbindungen in äquivalenten Mengen; b) das Magnesiumnitrid durch die äquivalenten Mengen anderer Erdalkalinitride. — Die Schmelzführung und Aufarbeitung der Leukoschmelze erfolgt in allen Fällen so, wie oben angegeben.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 166 214) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Metallcarbide, zweckmäßig in Gegenwart von Fluß- oder Verdünnungsmitteln, auf solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe $R - \underset{|}{N} - CH_2 - CO$ (worin „R“ bedeutet Phenyl oder dessen Homologen) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, ausgenommen die in Orthostellung carboxylierten Derivate der erwähnten aromatischen Verbindungen, bei höherer Temperatur einwirken läßt. — In einem passenden, mit Rührwerk versehenen Gefäße wird ein Gemenge von 65 T. Ätzkali, 45 T. Ätznatron, 15 T. Calciumcarbid und 15 T. Phenylglycinylphenylglycinkalisalz so lange auf 200 bis 270° erhitzt, bis eine Probe des Reaktionsproduktes, in Wasser gelöst, an der Luft reichliche Ausscheidung an Indigo zeigt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgelaugt und die filtrierte Leukolösung in bekannter Weise auf Indigo verarbeitet. — In vorstehendem Beispiel kann man ersetzen: a) das Phenylglycinylphenylglycin durch seine Homologen oder durch die eingangs näher gekennzeichneten aromatischen Verbindungen in äquivalenten Mengen; b) das Calciumcarbid durch die äquivalenten Mengen anderer Alkali- oder Erdalkalicarbide oder Gemenge dieser Substanzen. — Die Schmelzführung und Aufarbeitung der Leukoschmelze erfolgt in allen Fällen so, wie oben angegeben.

Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Indoxylsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten durch Behandeln von Phenylglycin-o-carbonsäurederivaten, deren Homologen und Substitutionsprodukten von der Formel



$$C_6H_4 \begin{cases} CO . R_I \\ N < \begin{matrix} CH_2 . CO . R_{II} \\ R_{III} \end{matrix} \end{cases}$$

(wobei R_I und R_{II} Oxyalkylgruppen, Ammoniak- oder substituierte Ammoniakreste und R_{III} Säurerest oder Wasserstoff bedeutet) mit Alkaliverbindungen substituierten oder nichtsubstituierten Ammoniaks, der

Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. (D. R. P. Nr. 158089), ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Behandlung bei Gegenwart von indifferenten Verdünnungsmitteln und bei Temperaturen bis 130° ausführt, bei denen eine Verseifung der Seitenkettenderivate durch das an Stickstoff gebundene Alkali noch nicht eintritt. — Es werden z. B. zu 140 T. Acetanilid (etwas mehr als 1 Mol.), die in 1000 T. trockenem Xylol gelöst sind, bei etwa 100 bis 110° unter Rühren 23 T. Natrium eingetragen. Nach vollendeter Bildung des Natriumacetanilids und nach Hinzufügen von 251 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester wird 8 bis 10 Stunden auf 120 bis 125° erwärmt. Hierauf wird das Xylol (am besten im Vakuum) vollkommen abdestilliert. Der Kesselinhalt enthält dann ein Gemisch von Acetanilid und Indoxylsäureesternatrium. Er wird feinstens gemahlen und mit kaltem Wasser extrahiert. Aus der erhaltenen Lösung von Indoxylsäureesternatrium kann mit verdünnter Säure der Indoxylsäureester gefällt werden. Selbstverständlich kann man auch, ohne den Ester erst auszufällen, seine alkalische Lösung direkt weiter zur Indigodarstellung verwenden. — Zu 140 T. Acetanilid, die in 1000 T. trockenem Xylol gelöst sind, werden bei 100 bis 110° 23 T. Natrium eingetragen. Nach der Bildung des Acetanilidnatriums gibt man 323 T. Phenylglycinurethan-o-carbonsäurediäthylester (hergestellt nach dem franz. Pat. 295814) hinzu. Die weitere Behandlung geschieht wie oben. Man erhält ein Gemenge von Acetanilid und Indoxylsäureesterurethannatrium. — 280 T. (etwas mehr als 2 Mol.) Acetanilid werden in 1500 T. trockenem Xylol gelöst, bei 100 bis 110° mit 46 T. Natrium und nach vollendeter Reaktion noch mit 323 T. Phenylglycinurethan-o-carbonsäurediäthylester versetzt. Die weitere Behandlung geschieht nach dem 1. Beispiel. Man erhält unter Elimination der Urethangruppe direkt Indoxylsäureester. — Oder 251 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester werden in 1000 T. trockenem Benzol gelöst, mit 39 T. feingepulvertem Natriumamid unter gutem Rühren mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit kaltem Wasser mehrere Stunden gerührt und vom Benzol abgezogen. Aus der wässerigen Lauge wird durch Kohlensäure Indoxylsäureäthylester gefällt. — 125 T. (etwas mehr als 1 Mol.) Formanilid werden in 800 T. trockenem Xylol gelöst, mit 23 T. Natrium bei 100 bis 110° bis zur Beendigung der Wasserstoffentwickelung verrührt und hierauf mit 251 T. geschmolzenem Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester noch mehrere Stunden auf 120 bis 130° erwärmt.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Derivaten der Basler chemischen Fabrik (D. R. P. Nr. 165691) besteht darin, daß man Alkalisalze des Phenylglycins, seiner Homologen und Derivate mit Ätzalkalien und Natriumoxyd erhitzt. — 30 k gut getrocknetes, pulverisiertes Ätzkali und 10 k Natriumoxyd werden auf etwa 250° erhitzt und bis zur innigen Vermischung durchgerührt, dann wird die Mischung auf etwa 210° abgekühlt und unter Umrühren 10 k Kaliumsalz des Phenylglycins eingetragen; es wird noch so lange weiter erhitzt,

bis die Indoxylbildung nicht mehr zunimmt. Die abgekühlte Masse wird in Wasser gelöst und das gebildete Indoxyl durch Einleiten von Luft in Indigo übergeführt. Die Ausbeute an Indigo beträgt z. B. 4,8 k. Die Ausbeute an Indigo bleibt ungefähr die gleiche, wenn die Reaktion statt bei 210° bei 250 bis 260° ausgeführt wird. — Beim Erhitzen der gleichen Menge Phenylglycinsalz mit Ätzkali oder mit Ätzalkali und Calciumoxyd werden folgende Ausbeuten an Indigo erhalten: a) In 35 k gut getrocknetes Ätzkali werden bei 250 bis 260° 10 k Phenylglycinkaliumsalz eingetragen und bei dieser Temperatur 40 Minuten lang unter gutem Umrühren verschmolzen. Ausbeute an Indigo 0,5 k. — b) 35 k wasserfreies Ätzkali und 8 k scharf gebrannter Kalk werden in einer Mühle fein vermahlen, dann das Gemisch auf 250 bis 260° erhitzt und dazu 10 k Kaliumsalz des Phenylglycins eingetragen; die Masse kann zunächst noch gut umgerührt werden, wird aber nach einiger Zeit steif. Nach 40 Minuten langem Erhitzen wird das Reaktionsgemisch in üblicher Weise auf Indigo aufgearbeitet. Ausbeute an Indigo 1,5 k. — Das Phenylglycin kann in dem obigen Beispiel durch seine Homologen oder Derivate ersetzt werden, wobei Homologe oder Derivate des Indoxyls bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen erhalten werden. — Man kann das Natriumoxyd im Beispiel auch zuerst mit dem Alkali und dem Salz des Phenylglycins verreiben und dann die Mischung auf die nötige Temperatur langsam erhitzen.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen durch Kondensation von aromatischen Glycinen oder deren Derivaten mit Ätzalkalien event. unter Zusatz anderer Kondensationsmittel von L. Lilienfeld (D. R. P. Nr. 166447) ist dadurch gekennzeichnet, daß man während der Kondensation außerhalb der Reaktionsmischung erzeugtes Ammoniakgas über oder durch das Reaktionsgemisch leitet. — 3 T. trockenes Ätzkali, 1 T. Ätzkalk, 1 T. Phenylglycinkalium werden innig vermischt in ein entsprechendes Gefäß gebracht und trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Man läßt das Gas zweckmäßig während des ganzen Kondensationsprozesses, den man vorteilhaft bei einer zwischen 150 bis 300° liegenden Temperatur zu Ende führt, stetig über oder durch das Reaktionsgemisch streichen. Nach beendigter Reaktion, die man z. B. an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennen kann, wird das Gemisch in Wasser gelöst und aus dieser Lösung der Indigo durch Luftsauerstoff oder andere geeignete Oxydationsmittel abgeschieden. Durch einfaches Überleiten von Ammoniakgas über das Reaktionsgemisch erzielt man nach obigem Beispiel schon recht gute Resultate, die nach den bisherigen Versuchen vorläufig etwa 35 Proz. der theoretischen Ausbeute an Indigo ergeben. Eine weitere kleine Steigerung dieser Ausbeute, und zwar vorläufig bis 40 Proz. der Theorie, wurde durch Versuchsanordnungen erzielt, welche das Durchleiten des Ammoniakgases durch das Reaktionsgemisch und somit eine innigere Berührung der einzelnen Teilchen des letzteren mit dem Ammoniakgase gestatteten.

Verbindungen der Dibrom- und Dichlor-Maleïnsäure und ihre Überführung in Indigo untersuchten A. Salmony und H. Simonis (Ber. deutsch. 1905, 2580).

Indigoernte in Britisch-Indien. Nach dem Berichte des Generaldirektors des kommerziellen Nachrichtenbureaus für Britisch-Indien enthalten die vier Provinzen Bengalen, Madras, die Vereinigten Provinzen und der Punjab die Indigokulturen, welche noch in Britisch-Indien bestehen, und zwar: Bengalen 38,1 Proz., Madras 29,4 Proz., die Vereinigten Provinzen 22 Proz. und Punjab 9,4 Proz. — Im Jahre 1894/95 war in Bengalen noch eine Fläche von 630000 Acres mit Indigo bebaut, im Jahre darauf war ein Rückgang auf 552000 Acres. Der Rückgang war dann ein stetiger, und im Jahre 1900/01 waren nur noch 300000 Acres für Indigokultur. Diese Zahl war im vorigen Jahr auf 223100 Acres zurückgegangen und hat nunmehr in diesem Jahre eine weitere Verkürzung um 52000 Acres erfahren. In den Vereinigten Provinzen, wo vor zehn Jahren zwischen 350000 und 400000 Acres mit Indigo bebaut waren, wurden in diesem Jahre nur noch 18500 Acres dafür verwendet.

Schwefelfarbstoffe.

Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 159097) besteht darin, daß man Gemenge von Diformyl-p-phenylendiamin und m-Toluylendiamin mit Schwefel verschmilzt. — 40 T. Schwefel, 10 T. m-Toluylendiamin und 14 T. Diformyl-p-phenylendiamin werden allmählich auf 200 bis 210° erhitzt und bei dieser Temperatur so lange geschmolzen, bis die lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat. Die Farbstoffschmelze wird nach dem Erkalten gut gemahlen und kann direkt in dieser Form zum Färben benutzt werden. Sie löst sich in einer wässerigen Schwefelnatriumlösung mit gelbbräunlicher Farbe auf; Zusatz von Natronlauge bewirkt keine merkliche Veränderung der Färbung dieser Lösung. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im salz- und schwefelalkalihaltigen Bade in lebhaften gelben Tönen. — Oder 25 T. Schwefel, 7,5 T. m-Toluylendiamin und 5,2 T. Diformyl-p-phenylendiamin werden zusammen geschmolzen und die Temperatur der Schmelze allmählich auf 210 bis 220° gesteigert. Man hält diese Temperatur inne, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, und pulvert nach dem Erkalten den Farbstoff. Derselbe gleicht in seinen Eigenschaften dem vorigen. Er färbt Baumwolle in etwas gedeckteren röteren Tönen als der vorige. — In diesen Beispielen können die Mengenverhältnisse und die Temperatur variirt werden. Im allgemeinen entstehen bei höheren Temperaturen mehr orangefarbene Produkte, als wenn man die Schmelze bei niederer Temperatur ausführt.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 159725) besteht darin, daß man 2.4-Diamidophenylrhodanid mit Schwefel verschmilzt. — In 150 k geschmolzenen Schwefel werden bei etwa 140° 50 k 2.4-Diamidophenylrhodanid eingetragen. Unter Um-

rühren erhitzt man alsdann auf 200 bis 240° und erhält das Gemenge etwa 8 bis 10 Stunden bei dieser Temperatur. — Der Farbstoff ist ein gelbbraunes Pulver, welches in schwefelnatriumhaltigem Wasser sich mit gelber Farbe löst. Die auf Baumwolle erzielten Färbungen des Produktes zeichnen sich durch große Intensität und ihren gelben Ton aus.

Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 160041) hat gefunden, daß sehr ähnliche Farbstoffe, als nach Pat. 144762 (J. 1903, 143) erhalten werden, wenn man an Stelle des m-Toluylendithioharnstoffes den Monothioharnstoff, d. h. den m-Amidotolylthioharnstoff, anwendet. Dieser Monothioharnstoff wird auf analoge Weise wie der Dithioharnstoff erhalten durch mehrstündiges Erhitzen des monorhodanwasserstoffsauren Salzes des m-Toluylendiamins auf dem Wasserbade. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 170°; er ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig. Der m-Amidotolythioharnstoff liefert, für sich allein erst mit Schwefel verschmolzen und nachträglich mit Schwefelalkali behandelt, einen Farbstoff, der Baumwolle in rötlichgelben Tönen anfärbt und der sich daher wesentlich von dem schwefelgelben Farbstoff vorliegenden Verfahrens unterscheidet. — Ein Gemisch von 30 g m-Amidotolylthioharnstoff und 30 g Benzidin wird bei etwa 140 bis 160° unter Rühren in 120 g geschmolzenen Schwefel eingetragen. Die Temperatur wird allmählich erhöht und mehrere Stunden bei 180 bis 200° gehalten, bis die anfangs dünnflüssige Schmelze zähe und dick geworden ist. Die erkaltete Schmelze wird fein gepulvert. Das so erhaltene Schwefelungsprodukt löst sich beim Erhitzen mit wässerigem Alkali oder Schwefelalkali auf und kann direkt zum Färben Verwendung finden. Zur leichteren Löslichkeit im Färbebad kann man es aber auch mit Schwefelalkali bei mäßiger Temperatur (100 bis 115°) behandeln und aus der verdünnten, schwefelalkalischen, wässerigen Lösung aussalzen oder durch Säuren wie auch durch Chlorammonium oder Kohlensäure u. s. w. ausfällen. Das so umgelöste Produkt löst sich leicht in heißem Wasser unter Zusatz von Schwefelalkali und färbt ungebeizte Baumwolle in klaren, grünstichig schwefelgelben Tönen an.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs der Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer (D. R. P. Nr. 157862) besteht darin, daß man ein Gemenge aus Nitroäthenyl-o-phenylendiamin (Nitro-α-methylbenzimidazol) und Benzidin mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt. — Es wird z. B. 1 T. Nitroäthenyl-o-phenylendiamin mit 1 T. Benzidin und 4 T. Schwefel einige Stunden auf 200 bis 240° erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung ganz schwach geworden ist. Die Schmelze kann direkt zum Färben benutzt werden; es ist jedoch vorteilhafter, sie zuerst durch Schwefelnatrium in Lösung zu bringen und den Farbstoff aus der filtrierten Lösung durch verdünnte Säuren oder ähnlich wirkende Mittel wieder

abzuscheiden. — Der Farbstoff ist ein gelbes Pulver, welches in Alkohol und Soda unlöslich, in Natronlauge und Schwefelnatrium beim Erwärmen ziemlich leicht löslich ist. Die schwefelalkalische Lösung des Farbstoffs färbt Baumwolle in sehr farbkräftigen, rein grüngelben Tönen an.

Die Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen derselben Chem. Fabriken (D. R. P. Nr. 163001) geschieht durch Erhitzen von p-Nitro-o-toluidin bez. o-Nitro-p-toluidin mit Benzidin (oder Tolidin) und Schwefel auf Temperaturen von etwa 220 bis 300°. — 7 T. p-Nitro-o-toluidin, 7 T. Benzidin und 28 T. Schwefel werden unter zeitweiligem Umrühren in einem eisernen Kessel im Ölbad mehrere Stunden auf etwa 220 bis 280° erhitzt. Die fein gepulverte Schmelze wird dann mit etwa 70 bis 90 T. kristallisiertem Schwefelnatrium und etwas Wasser bis zur Lösung erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtriert, und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. — Der Farbstoff bildet ein hellorangegelbes, in Alkohol und Sodalösung unlösliches Pulver, welches sich in Schwefelnatriumlösung leicht, in Natronlauge etwas schwerer mit rötlichgelber Farbe löst und ungebeizte Baumwolle in sehr farbkräftigen gelben Tönen anfärbt. — Der entsprechende Farbstoff aus dem isomeren o-Nitro-p-toluidin färbt Baumwolle in noch wesentlich grünstichigerer Nuance. — Die Menge des Benzidins und des Schwefels kann in ziemlich weiten Grenzen wechseln, wobei die Nuance der entstehenden Farbstoffe nur eine geringe Verschiebung erleidet.

Verfahren zur Herstellung rötlicher, in Schwefelalkalien löslicher Schwefelfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 160395) besteht darin, daß man Resorcin mit Schwefel unter Zusatz von Formylverbindungen aromatischer Basen auf höhere Temperatur erhitzt. — 1 T. Formanilid, 2 T. Resorcin, etwa $^1/_2$ T. Glycerin werden mit 2 T. Schwefel unter Umrühren (im offenen, nötigenfalls mit Rückflußkühler versehenen, oder geschlossenen Gefäß) auf 180 bis 185° erhitzt. Es wird auf dieser Temperatur etwa 5 Stunden gehalten. Die Schmelze bildet ein schwarzrotes Produkt, das in Wasser unlöslich, in Alkohol zum Teil mit rötlicher Farbe löslich ist. In Schwefelnatrium und in Natronlauge ist der Farbstoff mit rötlicher Farbe löslich, auf Zusatz von Säuren fällt der Farbstoff in bräunlichschwarzen Flocken aus. Er färbt in schwefelalkalischem Bade ungebeizte Baumwolle in rötlichen Tönen an. — 1 T. Formanilid, 2 T. Resorcin werden mit 2 T. Schwefel, 1,25 T. Salmiak etwa 4 Stunden auf 195° erhitzt. Die Schmelze zeigt der nach obigem Beispiel erhaltenen analoge Eigenschaften. — 1 T. Formanilid, 2 T. Resorcin werden mit 4 T. Schwefel etwa 6 bis 8 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Das erhaltene Produkt färbt ähnlich wie das nach dem 1. Beispiel erhaltene, nur etwas grauer und trüber. — 1 T. Formanilid, 2 T. Resorcin werden mit 6 T. Schwefel etwa 6 bis 8 Stunden auf 185 bis 195° erhitzt. Die Schmelze färbt in schwefelalkalischem Bade in rötlichen Tönen. — 2 T. Formanilid, 2 T. Resorcin werden mit 10 T. Schwefel in der vorbeschriebenen Weise auf 180

bis 210° erhitzt. — An Stelle des Formanilids können auch die Formylverbindungen anderer aromatischer Basen verwendet werden, so z. B. Formyl-o-toluidin, Formyl-p-toluidin, Formylbenzidin. Auch kann das Verhältnis zwischen Resorcin und Formylverbindung einerseits und dasjenige zwischen dieser und Schwefel andererseits wechseln.

Verfahren zur Darstellung eines in Schwefelnatriumlösung mit gelber Farbe löslichen und aus dieser Lösung ungebeizte Baumwolle klar gelb färbenden Schwefelfarbstoffs der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 161515) besteht darin, daß man Monoacet-1:2:4-triamidobenzol mit Schwefel über den Schmelzpunkt dieser beiden Körper erhitzt. — Man erhitzt 1 T. der Acetbase mit 2 T. Schwefel im Ölbad und steigert die Temperatur langsam bis auf 250°. Diese Temperatur wird beibehalten, bis die Schmelze fest geworden ist, wozu etwa 3 Stunden erforderlich sind. Es entsteht dabei unter Bildung von Schwefelwasserstoff ein gelbbraun gefärbtes Schwefelungsprodukt. Dasselbe bildet ein gelbes bis gelbbraunes Pulver, das in wässeriger Schwefelnatrium- oder Ätzalkalilösung sich beim Erwärmen mit gelber Farbe auflöst. Aus diesen Lösungen kann der Farbstoff sowohl durch Säure als auch durch Luft ausgefällt werden. Der durch Säuren gefällte Farbstoff löst sich wieder vollkommen in verdünnten Schwefelnatrium- oder Ätzalkalilösungen beim Erhitzen. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn bei längerem Stehen mit gelber Farbe auf; aus dieser Lösung kann der Farbstoff wieder durch Wasser ausgefällt werden. Derselbe färbt Baumwolle in klaren gelben Tönen an. — Das Verhältnis von Base zu Schwefel kann auch anders gewählt werden, wie auch die Temperatur sowohl unter 250° als darüber brauchbare Resultate liefert.

Verfahren zur Herstellung blauer Schwefelfarbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 161665) besteht darin, daß man Dialkyl-p-amido-p^1-oxy-m^1-m^1-dichlordiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkali mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels auf Temperaturen von etwa 90° und darüber erhitzt. — Zur Herstellung des Dimethyl-p-amido-p^1-oxy-m^1-m^1-dichlordiphenylamin vermischt man eine Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin in etwa 15000 T. Wasser, welche durch Reduktion von 150 T. Nitrosodimethylanilin hergestellt ist, mit einer Lösung von 180 T. o-o-Dichlorphenol in 115 T. Natronlauge, 12000 T. Wasser und läßt bei etwa 0 bis 4° eine Lösung von 1318 T. Ferricyankalium, 212 T. Soda, 4500 T. Wasser zulaufen. Das ausgeschiedene Dichlorindophenol wird nach dem Absaugen in Schwefelnatrium gelöst und die filtrierte Schwefelnatriumlösung sodann mit Bicarbonat gefällt. Das Dimethyl-p-amido-p^1-oxy-m^1-m^1-dichlordiphenylamin scheidet sich fast weiß in Form kleiner Kriställchen aus. Dieselben oxydieren sich sehr leicht an der Luft zu grünen Kristallen des entsprechenden Indophenols. — Zur Herstellung des Schwefelfarbstoffs werden 60 T. Dimethyl-p-amido-p^1-

oxy-m^1-m^1-dichlordiphenylamin in feuchtem Zustande (etwa 82 T. feucht) in 200 T. Schwefelnatrium, 60 T. Glycerin, 84 T. Schwefel, 20 T. Wasser unter Zufügen von etwas Sprit unter Umrühren am Rückflußkühler erhitzt; Innentemperatur etwa 94°, Außentemperatur etwa 110°. Es beginnt sehr bald eine lebhafte Schwefelwasserstoffabspaltung und Ausscheidung des Reaktionsproduktes. Nach etwa 20 Stunden wird mit Wasser verdünnt, wobei sich das Reaktionsprodukt vollends ausscheidet. Letzteres wird abgesaugt und gewaschen. Der Farbstoff bedarf keiner weiteren Reinigung, er ist nur mit Schwefel verdünnt, färbt aber im übrigen bereits in rohem, ungereinigtem Zustande ein rotstichiges Blau von indigoähnlicher, sehr klarer Nuance. Der Farbstoff, von Schwefel durch Umlösen in der üblichen Weise befreit, stellt ein violettschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver dar, welches beim Reiben Metallglanz annimmt. — Es wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, das Verhältnis zwischen Schwefel und Schwefelalkali so zu bemessen, daß auf 4 T. kristallisiertes Schwefelnatrium mehr als 1 T. Schwefel zur Anwendung gelangt. Auch der Zusatz von etwas Glycerin zur Schmelze ist der Umsetzung förderlich, obgleich ein solcher nicht unbedingt erforderlich ist. — An Stelle des Dimethyl-p-amido-p^1-oxy-m^1-m^1-dichlordiphenylamins kann man, wenn auch weniger vorteilhaft, das entsprechende Indophenol benutzen. — In derselben Weise verhält sich die entsprechende Diäthylamidoverbindung; auch gleicht der daraus gewonnene Schwefelfarbstoff dem vorbeschriebenen in allen seinen Eigenschaften. — 60 T. Leukoverbindung, 200 T. Schwefelnatrium, 84 T. Schwefel werden unter Zufügen von etwas Wasser und Umrühren so lange auf etwa 105° erhitzt, bis keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr zu erkennen ist. Der Farbstoff wird, wie im 1. Beispiel angegeben ist, isoliert. — 98 T. Phenol werden in 118 T. konzentrierter Natronlauge, 2000 T. Wasser gelöst. Zu dieser Lösung läßt man die berechnete Menge Chlorkalklösung zulaufen (1 Mol. Chlorkalk auf 1 Mol. Phenol). Nach beendigter Chlorierung wird die wesentlich Dichlorphenol enthaltende Lauge durch Absaugen mit oder ohne vorheriges Ausfällen des gelösten Kalkes mittels Soda u. s. w. getrennt. — Die alkalische Lauge wird sodann mit der aus 150 T. Nitrosodimethylanilin hergestellten Dimethyl-p-phenylendiaminlauge vermischt, nachdem zuvor die Hauptmenge des gebildeten Ätzalkalis abgestumpft ist, so daß das Dichlorphenol noch in der alkalischen Lauge gelöst bleibt. Sodann läßt man unter Umrühren und Abkühlen auf etwa 10° Ferricyankalium oder ein anderes Oxydationsmittel, wie z. B. unterchlorigsaure Natronlösung, zufließen, bis vollkommen zu Ende oxydiert ist. Man läßt das Dichlorindophenol absetzen, nutscht ab und führt das Indophenol durch Erwärmen mit Schwefelnatriumlösung als Dimethyl-p-amido-p^1-oxy-m^1-m^1-dichlordiphenylamin in Lösung über; auch kann man direkt das so entstandene Indophenol in die Schwefelnatriumschmelze eintragen.

Verfahren zur Darstellung eines direkt gelb färbenden schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs derselben

Farbwerke (D. R. P. Nr. 163 143) besteht darin, daß man m-Toluylendiamin mit Benzidin und Schwefel bei einer Temperatur von etwa 170 bis 240° zusammenschmilzt und diese Schmelze dann durch Eintragen in heißes Schwefelalkali in lösliche Form überführt. — 25 k m-Toluylendiamin werden, gemengt mit 37 k Benzidin, in 180 k geschmolzenen Schwefel bei einer Temperatur von 110 bis 120° eingetragen. Hierauf steigert man die Temperatur bis 190 bis 220° und erhält dieselbe so lange unter fortwährendem Umrühren, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung und damit das Schäumen aufgehört hat, was etwa 6 bis 7 Stunden dauert. Je nach der Dauer des Erhitzens und der Temperatur läßt sich die Nuance etwas verschieben. Zur Überführung in lösliche Form wird das Schwefelungsprodukt in die doppelte Menge geschmolzenen Schwefelnatriums eingetragen; nach erfolgter Lösung wird bei 120 bis 140° oder im Vakuum zur Trockne gebracht. Der so erhaltene Farbstoff löst sich in Wasser, teilweise auch in Alkohol, mit bräunlich gelblicher Farbe. Auf Zusatz von Säuren oder Chlorammonium u. s. w. fällt die freie Farbsäure.

Verfahren zur Darstellung eines rotvioletten Schwefelfarbstoffs von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 152 373) besteht darin, daß man das gemäß Pat. 158 077 erhältliche Trioxyphenylrosindulin mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmilzt. — Zu der Lösung von 52 k des Trioxyphenylrosindulins in 2 hl Wasser und 24 k Natronlauge 40° Bé. wird eine Mischung aus 160 k Schwefelnatrium und 60 k Schwefel hinzugefügt. Man dickt nun die Masse durch allmähliches Anwärmen ein und erhitzt alsdann das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf 160 bis 170°. Die fertige Schmelze wird in Wasser gelöst und der Farbstoff vermittels Salzsäure abgeschieden. Er löst sich in schwefelnatriumhaltigem Wasser mit rotvioletter Farbe, die durch verdünnte Alkalien kaum verändert wird. Aus dieser Lösung wird der Farbstoff wohl durch Salzsäure, nicht aber durch Neutralsalze, wie Chlorkalium oder Kochsalz, vollständig ausgefällt. In Alkohol ist der Farbstoff nur in äußerst geringem Maße löslich, ebensowenig löst er sich in kalter Natronlauge; in konzentrierter Schwefelsäure ist er mit blauer Farbe löslich. — In dem obigen Beispiele können mit gleichem Erfolge anstatt der 60 k Schwefel auch z. B. 40 k verwendet werden.

Ersetzt man nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 160 790) das Trioxyphenylrosindulin durch dasjenige Produkt, welches man nach dem Verfahren des Pat. 160 789 erhält, so gewinnt man einen Farbstoff, der die Baumwolle in viel reineren und röteren Tönen anfärbt als der nach dem Verfahren des Hauptpatents erhaltene. Das Verfahren bleibt im übrigen das gleiche.

Ersetzt man nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 160 816) das Trioxyphenylrosindulin durch diejenigen Produkte, welche man durch Verschmelzen von Benzolazomonoaryl-α-naphtylamin mit p-Amidophenol gewinnt, so erhält man gleichfalls Schwefelfarbstoffe mit im allgemeinen gleichen Eigenschaften, doch färben sie die Baumwolle in wesentlich

reineren und blaueren Tönen an, die auch anscheinend noch etwas besser einer Seifenwäsche widerstehen.

Im ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 165 007) wird die Anwendung desjenigen Oxyphenylrosindulins zur Überführung in einen schwefelhaltigen Farbstoff empfohlen, welches man unter Ersatz des p-Amidophenols durch das p-Amido-o-kresol nach dem Verfahren des Pat. 163 239 erhält. Der so erhaltene Farbstoff färbt die Baumwolle in erheblich gelbstichigeren Nuancen als die Farbstoffe aus dem Amidophenolprodukte.

Zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen haben Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 162 227) das Verfahren des Pat. 157 540 dahin geändert, daß man an Stelle von Triamidotoluol bez. von Monoazofarbstoffen aus diazotierten flüchtigen Aminen der Benzolreihe und m-Toluylendiamin die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Toluylendiamin erhältlichen Farbstoffe mit Schwefel und Schwefelnatrium bei höherer Temperatur verschmilzt. — In das Gemisch von 80 k Schwefelnatrium und 30 k Schwefel, das in einem Ölbade auf etwa 130° erhitzt wurde, trägt man bei dieser Temperatur 30 k des Farbstoffes ein, der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Toluylendiamin entsteht und im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannt ist. Man erhöht nun die Temperatur allmählich auf 220° und hält so lange bei derselben, bis die Schmelze trocken geworden ist. Sie kann direkt zum Färben verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen von K. Oehler (D. R. P. Nr. 158 662) besteht darin, daß man Ditoluol-p-sulfon-m-toluylendiamid mit Schwefel, vorteilhaft bei Gegenwart hochsiedender aromatischer Amine, auf höhere Temperatur erhitzt und dann mit Ätz- oder Schwefelalkalien behandelt. — 1 T. Ditoluol-p-sulfon-m-toluylendiamid wird mit 1 T. Benzidin und 5 T. Schwefel gemischt, im Backofen geschmolzen und ungefähr 6 Stunden auf 240 bis 260° erhitzt. Die erhaltene Rohschmelze, welche nach dem Erkalten eine spröde, leicht pulverisierbare, braune Masse bildet, kann direkt zum Färben benutzt werden, wird aber vorteilhafter durch Behandeln mit Ätzalkalien oder Alkalisulfiden in eine leichter lösliche Form übergeführt. — Dazu wird obige Schmelze in eine Lösung von 5 T. Ätznatron in 7 T. Wasser eingetragen und auf 110 bis 120° erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist, was ungefähr 2 Stunden dauert. Dann wird mit 50 T. Wasser verdünnt und der Farbstoff mit etwa 8 T. Salzsäure 20° Bé. gefällt, filtriert und getrocknet. Er bildet ein gelbbraunes Pulver, das in konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge fast unlöslich, in Schwefelalkalien mit gelbbrauner Farbe löslich ist. Auch in Alkohol ist der Farbstoff nur in Gegenwart von Schwefelalkalien löslich. Auf Baumwolle erzeugt er im schwefelnatriumhaltigen Bade ein reines Gelb von vorzüglichen Echtheitseigenschaften. — Führt man die Schmelze unter sonst gleichen Bedingungen ohne Benzidinzusatz aus, so erhält man einen Farbstoff, der in Schwefelalkalien etwas schwerer

löslich ist. — Die Rohschmelze kann auch durch Eintragen in 200 T. geschmolzenes Schwefelnatrium und Trocknen bei etwa 120° löslich gemacht werden. — 1 T. Ditoluol-p-sulfon-m-toluylendiamid, 0,3 T. α-Naphtylamin und 5 T. Schwefel werden gemischt und im Backofen 4 Stunden auf 250° erhitzt. Diese Rohschmelze wird in 5 T. Ätznatron und 7 T. Wasser eingetragen, auf 110 bis 120° erhitzt, bis alles löslich geworden ist, dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt, filtriert und getrocknet. In Schwefelalkalien ist der Farbstoff mit gelbbrauner Farbe löslich und färbt in schwefelnatriumhaltigem Bade Baumwolle in gelben Tönen von großer Reinheit an. — In diesen Beispielen können die Mischungsverhältnisse der Komponenten innerhalb weiter Grenzen geändert werden, z. B. kann man die Menge des Schwefels bis auf 2 T. vermindern, ohne größere Verschiedenheit der Nuance zu bewirken.

Verfahren zur Darstellung von orangefarbigen Schwefelfarbstoffen von K. Oehler (D. R. P. Nr. 160 109) besteht darin, daß man die durch Kombination der Diazoverbindungen leicht flüchtiger aromatischer Amine mit Monoacetyltoluylendiamin ($CH_3, NH_2, NH.COCH_3$ = 1:2:4) darstellbaren Azofarbstoffe mit Schwefel, vorteilhaft bei Gegenwart von Benzidin, auf höhere Temperatur erhitzt und dann mit Ätz- oder Schwefelalkalien behandelt. — 16,4 T. Monoacetyltoluylendiamin werden in 11,4 T. Salzsäure 20° Bé. und 200 T. Wasser gelöst und hierzu 42 T. krist. essigsaures Natron gegeben. Nach Abkühlen auf etwa 0° läßt man eine aus 9,3 T. Anilin, 34 T. Salzsäure 20° Bé., 6,9 T. Natriumnitrit und der nötigen Menge Wasser erhaltene Diazobenzolchloridlösung zufließen. Der entstehende Farbstoff fällt in gelben Flocken aus und wird, wenn keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Anilin kann durch seine Homologen ersetzt werden. — 20 T. des so erhaltenen Azofarbstoffes werden mit 20 T. Benzidin und 100 T. Schwefel gemischt erhitzt. Bei 220° findet heftige Reaktion statt; man hält dann die Temperatur noch etwa 10 Stunden bei 220 bis 240°, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die erhaltene Rohschmelze wird nach dem Erkalten gepulvert und in eine Lösung von 100 T. Ätznatron in 135 T. Wasser eingetragen. Man erwärmt dann eine Stunde auf 110 bis 120°, verdünnt mit etwa 500 T. Wasser und fällt den Farbstoff mit Salzsäure aus. Er bildet ein rötlichbraunes Pulver und ist in Alkohol und verdünnten kohlensauren Alkalien unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure und verdünnten Ätzalkalien schwer löslich, in Schwefelalkalien mit gelbbrauner Farbe löslich. Auf Baumwolle erzeugt er in schwefelnatriumhaltigem Bade orangegelbe Töne von sehr guten Echtheitseigenschaften. — Nimmt man die Schmelze ohne Benzidinzusatz vor, so ist der Farbstoff in Schwefelalkalien etwas schwer löslich. Das Löslichmachen kann auch in der Weise geschehen, daß man obige Rohschmelze in 300 T. geschmolzenes Schwefelnatrium (krist.) bei 100° einträgt und bei der gleichen Temperatur zum Trocknen bringt.

Verfahren zur Darstellung von rötlichen Schwefelfarbstoffen der Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 161516) besteht darin, daß Resorcin mit Dimethylanilin oder Dimethylorthotoluidin und Schwefel bei höherer Temperatur verschmolzen wird. — 17,5 k Resorcin, 7,2 k Dimethylanilin und 16 k Schwefel werden am Rückflußkühler auf etwa 200° Badtemperatur erhitzt; es findet lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung statt, welche nach einigen Stunden nachläßt. Es wird so lange erhitzt, bis diese Gasentwickelung beendet ist und die in der Hitze zähflüssige Schmelze beim Erkalten vollkommen spröde wird. Die erkaltete Schmelze wird fein gemahlen und kann direkt zum Färben verwendet werden. Der Farbstoff bildet ein dunkles, glänzendes Pulver und löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und in Schwefelnatron mit trübdunkelroter Farbe, etwas weniger leicht in kochender Sodalösung und schwer in Ammoniak. In salzhaltiger schwefelalkalischer Lösung wird ungebeizte Baumwolle in corinthfarbenen Tönen angefärbt. — 27,5 k Resorcin, 17,5 k Dimethyl-o-toluidin und 8 k Schwefel werden wie eben angegeben verschmolzen. Der Farbstoff zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der vorige, jedoch reiner rote Lösungen und stärkere Fluorescenz der alkoholischen Lösung. Ungebeizte Baumwolle wird im schwefelalkalischen Salzbad rot gefärbt.

Verfahren zur Darstellung grüner Schwefelfarbstoffe der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 162156) besteht darin, daß man 1-Phenyl- bez. -Tolylamido-4-p-oxyphenylamidonaphthalinmonosulfosäuren mit Polysulfiden in oder ohne Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen erhitzt. — 40 k 1-Phenylamido-4-p-oxyphenylamidonaphthalin-8-sulfosäure werden in eine kochende Lösung von 40 k Schwefel und 100 k kristallisiertem Schwefelnatrium in 1 hl Wasser eingetragen, auf 120° Siedepunkt eingedampft und nun unter Umrühren 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Alsdann löst man die Schmelze, aus welcher der größere Teil des gebildeten Farbstoffes als bronzeglänzendes Harz sich abgeschieden hat, in kochendem Wasser und isoliert den Farbstoff durch Aussalzen. Er bildet nach dem Trocknen ein bronzeglänzendes, in Wasser mit blaugrüner Farbe lösliches Pulver und färbt aus schwefelnatronhaltigem Bade ungebeizte Baumwolle in lebhaften blaugrünen Nuancen. — 100 k kristallisiertes Schwefelnatrium und 40 k Schwefel werden in 1 hl kochendem Wasser gelöst und hierzu 40 k 1-Phenylamido-4-p-oxyphenylamidonaphthalin-6- bez. 7-sulfosäure (entsprechend phenylierter α-Naphtylaminsulfosäure Cleve) unter gutem Rühren eingetragen. Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, setzt man 5 k Kupferpulver oder eine konzentrierte Lösung von 7 k Kupfervitriol zu und konzentriert die Schmelze bis auf 115° Siedepunkt, worauf man unter fortgesetztem Umrühren 20 Stunden am Rückflußkühler kocht. Nunmehr wird die Schmelze in kochendem Wasser gelöst, filtriert und aus dem Filtrat der Farbstoff ausgesalzen. Er löst sich in Wasser mit gelbgrüner Farbe, die beim Kochen mit

Schwefelnatrium in ein helles Bräunlichgelb übergeht, und färbt aus solcher Lösung ungebeizte Baumwolle lebhaft gelbgrün. — Analog verhalten sich auch die von der p-Tolylamidosulfosäure derivierenden Farbstoffe. Die sämtlichen Farbstoffe dieser Reihe sind in Wasser mit blauer bis gelbgrüner Farbe löslich; durch Säurezusatz wird der Farbstoff in grünblauen bis grünen Flocken gefällt, während überschüssiges Natron einen blauen Niederschlag erzeugt. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Farbstoffe mit stahlblauer Farbe; bei Verdünnung mit Wasser scheiden sie sich in blauen Flocken aus. In Alkohol sind die Phenylderivate sehr schwer, die p-Tolylfarbstoffe etwas leichter mit grüner Farbe löslich.

Verfahren zur Darstellung eines Schwefelfarbstoffes aus Dinitrosalicylsäure durch Kochen mit Schwefelalkali, Soda und Schwefel der Société chimique des usines du Rhône (D. R. P. Nr. 158927) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zunächst so weit konzentriert wird, daß ihr Siedepunkt etwa 120° ist, worauf man diese konzentrierte Lösung längere Zeit am Rückflußkühler kocht. — Man löst 23 T. Dinitrosalicylsäure in einer Lösung von 32 T. Schwefelnatrium trocken, 10 T. Solvaysoda in 100 T. Wasser und erwärmt unter Umrühren auf 100°; dann fügt man 15 T. Schwefel zu und läßt die Mischung langsam eindampfen, bis die Masse bei 120° siedet, bei welcher Temperatur während 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht wird. Man trocknet dann zweckmäßig bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur. Das Schmelzprodukt löst sich in Schwefelnatriumlösung mit intensiv blauer Farbe. Die Mengenverhältnisse bei der Schmelze können in weiten Grenzen variiert werden.

Farbstoffe der Benzolgruppe.

Verfahren zur Darstellung eines Trioxyphenylrosindulins von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 158077) besteht darin, daß man Substanzen, welche befähigt sind, 1.4-Naphtylendiamin zu bilden, wie z. B. die Azofarbstoffe des α-Naphtylamins, mit p-Amidophenol und Salzsäure verschmilzt. — Anstatt des 1.4-Naphtylendiamins kann man auch von α-Naphtylamin ausgehen und dieses mit p-Amidophenol unter Zusatz oxydierender Mittel, z. B. p-Nitrophenol, verschmelzen. Hierbei bilden sich intermediär dieselben Zwischenprodukte wie bei der vorher gekennzeichneten Reaktion. Als Sauerstoff liefernde Substanz kann in diesem Falle auch α-Nitronaphthalin verwendet werden. Da dieses hierbei reduziert wird, so genügt es, wenn nur α-Nitronaphthalin angewendet und dieses mit p-Amidophenol verschmolzen wird. In erster Reihe wird bei dieser Ausführungsform des Verfahrens das Nitronaphthalin zu α-Naphtylamin reduziert. — Es werden z. B. 28,5 k salzsaures Benzolazo-α-naphtylamin und 40,0 k p-Amidophenol in einem emaillierten, mit Destillationsrohr versehenen Kessel 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Die fertige Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt

und filtriert. Das Trioxyphenylrosindulin bleibt als sandiges Pulver zurück. Dasselbe ist in Wasser und Benzol und ebenso auch in verdünnten Säuren unlöslich. In Alkohol und in verdünnten Alkalien löst es sich mit rotvioletter Farbe; aus der alkalischen Lösung wird es durch Säuren vollständig in rotbraunen Flocken ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grünblauer Farbe. — Das innige Gemisch von 19 k o- oder p-Nitrophenol mit 20 k p-Amidophenol und 14 k α-Naphtylamin wird mit 12 k Salzsäure angerührt und in einem Kessel, wie im 1. Beispiel angegeben, 6 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird das entstandene Trioxyphenylrosindulin in der im 1. Beispiel beschriebenen Weise gereinigt. — 23 k α-Nitronaphthalin, 40 k p-Amidophenol und 12 k Salzsäure werden wie im 1. Beispiel angegeben verschmolzen. Die Verarbeitung der fertigen Schmelze erfolgt in der oben angegebenen Weise.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 158 100) ersetzt man bei dem Verschmelzen der 1.4-Naphtylendiamin liefernden Verbindungen mit p-Amidophenol einen Teil desselben durch die äquivalenten Mengen p- oder m-Nitranilin. — 24,7 k Benzolazo-α-naphtylamin, 21,8 k p-Amidophenol, 13,8 k p-Nitranilin, 30,0 k konzentrierte Salzsäure und 25,0 k Wasser werden im Ölbad 3 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Die zerkleinerte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und hierauf getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff ist in Alkalien mit rotvioletter Farbe klar löslich. In diesem Beispiele kann das p-Nitranilin ohne Änderung des Verfahrens durch m-Nitranilin ersetzt werden; das dabei erhaltene Rosindulin stimmt in seinen Eigenschaften mit dem beschriebenen überein.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 158 101) stellt man das Trioxyphenylrosindulin nicht durch Verschmelzen der zur Bildung desselben erforderlichen Substanzen, sondern durch Kochen ihrer wässerigen Lösung bez. Suspension her. 30 k Benzolazo-α-naphtylamin, 35 k p-Amidophenol, 24 k konz. Salzsäure und 150 *l* Wasser werden in einem emaillierten Kessel unter Rückfluß so lange gekocht, bis eine Probe in verdünnter Natronlauge klar löslich und alles Benzolazo-α-naphtylamin verschwunden ist, was etwa 5 bis 6 Stunden beansprucht. Man macht hierauf mit Natronlauge alkalisch, treibt das abgespaltene Anilin mit Wasserdampf ab und fällt das Rosindulin aus der zurückbleibenden Lösung mittels Salzsäure aus. Man kann das aus dem Azokörper abgespaltene Anilin auch während des Kochens abdestillieren, wenn man für den Ersatz des übergehenden Wassers sorgt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 160 789) wurde gefunden, daß man das Rosindulinderivat in ausgezeichneter Reinheit dadurch erhalten kann, daß man die als Ausgangsmaterial verwendeten Produkte in alkoholischer Lösung unter Rückfluß bis zur Beendigung der Reaktion kocht. — 28,5 k salzsaures Benzolazo-α-Naphtylamin, 22,0 k p-Amidophenol 100proz. und 70,0 k Alkohol werden 3 bis 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das gebildete Rosindulin scheidet sich währenddessen in schönen

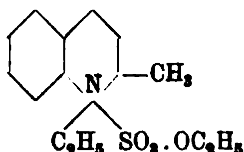
Kristallen ab, welche nach dem Erkalten abfiltriert und mit etwas Alkohol nachgewaschen werden. Das so in reiner Form erhaltene Rosindulinderivat löst sich sehr leicht in verdünnter Natronlauge mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Aus der alkalischen Lösung wird der Farbstoff durch Säuren in gelbroten Flocken gefällt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 160 815) ersetzt man das Benzolazo-α-naphtylamin durch Benzolazomonoaryl-α-naphtylamin bez. durch Monoaryl-1, 4-diamidonaphthalin. — 34 k Benzolazophenyl-α-naphtylamin, 22 k p-Amidophenol, 12 k Salzsäure und 100 k Alkohol werden etwa 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und das gebildete Rosindulin nach dem Erkalten abfiltriert. Es ist schwer in Alkohol, ziemlich leicht in verdünnten Alkalien mit violetter Farbe löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Aus der alkalischen Lösung wird das Produkt durch verdünnte Salzsäure als feiner Niederschlag ausgefällt. — 34 k Benzolazophenyl-α-naphtylamin und 40 k p-Amidophenol werden in einem emaillierten Kessel, mit Destillationsrohr versehen, etwa 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Die fertige Schmelze wird nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt, alsdann in Natronlauge gelöst und aus der Lösung das Oxyphenylrosindulin durch Salzsäure wieder ausgefällt. — 34 k Benzolazophenyl-α-naphtylamin, 22 k p-Amidophenol, 12 k Salzsäure werden mit etwa 150 *l* Wasser angerührt und 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Nach dem weiteren Zusatz (D. R. P. Nr. 163 239) verwendet man p-Amido-o-kresol. 25 k Benzolazo-α-naphtylamin, 25 k p-Amido-o-kresol, 70 k Alkohol und 12 k Salzsäure werden 4 bis 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das entstandene Oxymethylrosindulin nach dem Erkalten abfiltriert, gepreßt und getrocknet. — 25 k Benzolazo-α-naphtylamin, 25 k p-Amido-o-kresol, 1 hl Wasser und 12 k Salzsäure werden 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Trioxyphenylrosindulin direkt mit etwas verdünnter Salzsäure, hierauf mit Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Salzsäure ausgefällt, filtriert, gepreßt und getrocknet. — Ersetzt man in dem 1. Beispiel das Benzolazo-α-naphtylamin durch äquivalente Mengen Benzolazo-phenyl-α-naphtylamin und verfährt im übrigen wie beschrieben, so erhält man das entsprechende arylierte Rosindulinderivat. Es färbt Baumwolle in blauroter Nuance an und unterscheidet sich dadurch von dem Homologen, welches Baumwolle in gelbstichigerer Nuance anfärbt.

Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 158 078) besteht darin, daß man auf die aus Dialkylsulfaten und Chinaldin erhältlichen Ammoniumverbindungen oder auf Gemische dieser Körper mit den entsprechenden Chinolinverbindungen kaustische Alkalien bez. Erdalkalien einwirken läßt. — 286 T. (2 Mol.) Chinaldin werden mit 308 T. (2 Mol.) Diäthylsulfat so

lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Bildung der wasserlöslichen Ammoniumverbindung der Formel



eingetreten ist. Man löst das Produkt darauf in der fünffachen Menge Alkohol und setzt unter fortwährendem Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich eine 10proz. wässerige Lösung von 57 T. (1 Mol.) Ätzkali zu. Die jetzt tiefrot gefärbte Lösung wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels zur Trockne gebracht. Die trockene Masse wird darauf zerrieben und zur Entfernung von etwa gebildeten harzigen Nebenprodukten mit Äther extrahiert. Der Rückstand wird dann aus Alkohol (oder Chloroform und Äther) umkristallisiert. Man erhält den Farbstoff so in dunkelroten, metallglänzenden Kristallen, die in Chloroform, Aceton, Alkohol und Wasser löslich, in Äther, Benzol und Ligroin unlöslich sind. In verdünnten Säuren löst sich der Farbstoff unter Bildung farbloser Lösungen. — Ganz analog verfährt man bei Anwendung der Ammoniumbase aus Dimethylsulfat. Letzteres Produkt scheidet sich beim Zusammenbringen von Chinaldin und Dimethylsulfat bereits ohne äußere Wärmezufuhr direkt kristallisiert ab. — Die Chinolinium- und Chinaldiniumalkylsulfate sind hygroskopische Körper, welche sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen und unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin sind. Das Chinaldiniumäthylsulfat ist derartig hygroskopisch, daß es nicht in festem Zustande, sondern nur in Gestalt eines dicken Sirups erhalten werden kann. — Zu Farbstoffen von fast identischen Eigenschaften gelangt man auch, wenn man statt der reinen Chinaldinammoniumbasen Gemische derselben mit den analogen Ammoniumverbindungen des Chinolins verwendet.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverbindungen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 163040) besteht darin, daß man entweder die durch Einwirkung der Nitrobenzoylhalogenide auf Sulfosäuren der sogenannten Thiazolbasen erhältlichen Kondensationsprodukte reduziert, oder die durch Kondensation der Nitrobenzoylhalogenide mit den unsulfierten Thiazolbasen erhältlichen Kondensationsprodukte in beliebiger Reihenfolge sulfiert und reduziert. — 18 T. Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure werden mit heißem Wasser und 20 T. Soda in Lösung gebracht und mit 70 T. fein gepulvertem p-Nitrobenzoylchlorid so lange in der Wärme gerührt, bis eine herausgenommene Probe sich nicht mehr diazotieren läßt. Zur Reduktion des so erhaltenen Kondensationsproduktes wird die Reaktionsmasse mit Essigsäure schwach sauer gemacht und darauf heiß mit 3 T. Eisenspänen und 2 T. verdünnter Essigsäure versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird durch Zusatz

von Soda alkalisch gemacht, filtriert und im Filtrat die Aminobenzoylsulfosäure des Dehydrothio-p-toluidins durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt. — Der Farbstoff zieht farblos auf Baumwolle auf. Durch Diazotieren und Kuppeln auf der Faser mit β-Naphtol erhält man ein klares, waschechtes gelbes Orange, mit Äthyl-β-naphtylamin ein Rot, mit Methylketol oder Pyrazolon ein grünstichiges Gelb. — In analoger Weise wird die m-Aminobenzoyldehydrothio-p-toluidinsulfosäure erhalten. — 250 T. Primulinsulfosäure werden durch Erhitzen mit Sodalösung gelöst und dann noch 20 T. Soda zugesetzt. Bei etwa 70 bis 80° wird die so erhaltene Lösung mit 60 T. fein gepulvertem m-Nitrobenzoylchlorid mehrere Stunden verrührt, bis sich eine Probe nicht mehr diazotieren läßt. Das während der Reaktion ausgeschiedene neue Produkt wird dann mit Eisen und Essigsäure reduziert. Es wird darauf alkalisch gemacht, durch Auslaugen mit heißem Wasser die Aminoverbindung in Lösung gebracht und ausgesalzen. — Das so erhaltene aminobenzoylprimulinsulfosaure Natrium zieht farblos auf Baumwolle auf. Durch Diazotieren und Kuppeln auf der Faser mit β-Naphtol entsteht ein wertvolles wasch- und überfärbeechtes gelbes Orange. — 200 T. Trimethylprimulinsulfosäure (aus asymmetrischem Xylidin) werden in Soda gelöst, Soda zugefügt, dann mit 60 T. m-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt und die so erhaltene Nitrobenzoylverbindung mit Eisen und Essigsäure reduziert. — Das aminobenzoyltrimethylprimulinsulfosaure Natrium zieht sehr leicht auf die Baumwolle auf. Durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol entsteht ein klares, sehr wasch- und überfärbeechtes Rotorange. — 240 T. Dehydrothio-p-toluidin werden in der doppelten Menge Alkohol heiß gelöst und mit einer frisch bereiteten Lösung von 200 T. m-Nitrobenzoylchlorid in Alkohol versetzt. Das abgeschiedene Nitrobenzoyldehydrothio-p-toluidin wird darauf abfiltriert und nach dem Trocknen mit rauchender Schwefelsäure (20 Proz. SO_3) so lange bei 30° behandelt, bis eine Probe in Alkali klar löslich ist. Es wird darauf in Eiswasser gegossen und der so erhaltene Niederschlag durch Filtration isoliert. Um die Nitrobenzoyldehydrothio-p-toluidinsulfosäure in feiner Verteilung zu erhalten, wird sie nochmals in Alkali gelöst und durch Säure gefällt. Das so gewonnene Produkt wird darauf mit Eisenspänen und Essigsäure reduziert und die Aminobenzoylsulfosäure des Dehydrothio-p-toluidins in der dort angegebenen Weise isoliert. — Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn man das Nitrobenzoyldehydrothio-p-toluidin zuerst reduziert und dann sulfiert. — Die Reaktion verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer Thiazolverbindungen.

Zur Darstellung von orangegelben bis orangeroten Farbstoffen werden von den Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 161 699) Formylverbindungen aromatischer m-Diamine statt für sich allein oder mit primären m-Diaminen mit alkylierten m-Diaminen oder alkylierten m-Amidophenolen unter Zusatz von Ammoniaksalzen oder Salzen von Aminbasen

bei höheren Temperaturen verschmolzen. Vgl. Pat. 149409 (J. 1904, 161). — 30 k Monoäthyl-m-toluylendiamin, 18 k Diformyl-m-toluylendiamin und 21 k salzsaures Anilin werden in einem emaillierten Rührkessel zusammen geschmolzen und allmählich auf 200° erhitzt. Bei etwa 170° fängt die Schmelze an zu schäumen. Wenn keine Vermehrung der Farbstoffbildung mehr eintritt, wird erkalten gelassen und die spröde Schmelze gemahlen. Die erhaltene Schmelze ist in Wasser direkt nicht vollständig löslich. Sie wird deshalb unter Zusatz von etwas Salzsäure in etwa 10 hl Wasser gelöst, und der Farbstoff aus der klaren Lösung ausgesalzen. — Die Schmelze kann ebenfalls in eine vollständig wasserlösliche Form übergeführt werden, wenn ihr nach dem Mahlen eine entsprechende Menge einer festen Säure, z. B. Oxalsäure, Weinsteinsäure, zugemischt wird. — Der Farbstoff löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe. Er färbt tannierte Baumwolle und Leder orangegelb. — 13,6 k Dimethyl-m-phenylendiamin, 17,8 k Diformyl-m-toluylendiamin, 16 k salzsaures m-Toluylendiamin, 20 k Glycerin werden in einem emaillierten Rührkessel so lange auf 180 bis 190° erhitzt, bis keine Vermehrung der Farbstoffbildung mehr eintritt; zum Schluß ist die Schmelze zähflüssig. Sie wird in 10 hl heißem Wasser gelöst, von geringen unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert und der Farbstoff aus der klaren Lösung ausgesalzen. Der Farbstoff bildet ein rotbraunes Pulver und löst sich in Wasser mit orangeroter Farbe. Er färbt tannierte Baumwolle und Leder orangerot.

Den Einfluß der Stellung von Methyl- und Nitrogruppen zum Methankohlenstoff auf den Farbstoffcharakter der Triphenylmethanfarbstoffe untersuchten F. Reitzenstein und O. Runge (J. prakt. 1905, 57).

Malachitgrün und Kristallviolett untersuchten R. Lambrecht und H. Weil (Ber. deutsch. 1905, 270), — K. Dürrschnabel und H. Weil (das. S. 3492) die Einwirkung der schwefligen Säure auf Triphenylmethanfarbstoffe.

Chinolinfarbstoffe untersuchten E. Besthorn und J. Ibele (Ber. deutsch. 1905, 2127), — G. Book (das. S. 3804) die Konstitution der Cyaninfarbstoffe, — M. Freund und G. Lebach (das. S. 2640) Indolfarbstoffe, — C. Liebermann und G. Häse (das. S. 2847) die Gruppe des Pyrrolblaus, — P. Claussner (das. S. 2860) das Terephtalaldehydgrün, — H. Pringsheim (das. S. 3354) gefärbte und ungefärbte Diimine.

Die Beziehungen zwischen der Konstitution organischer Farbstoffe und ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen bespricht R. Möhlau (Z. angew. 1905, 399). v. Kostanecki zeigte, daß phenolartige Farbstoffe überhaupt dann auf oxydische Beizen ziehen, wenn ihr Molekül zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung enthält, und daß sowohl Orthochinonoxime als auch Orthochinondioxime und Orthooxyoxime beizenziehende Farbstoffe sind. Es erklären diese Regeln nicht die Tatsache, daß eine weitere große Zahl phenolartiger

Farbstoffe, welche ihnen nicht gehorchen, beizenfärbenden Charakter besitzen. Betrachtet man die Konstitution dieser Farbstoffe genauer, so findet man, daß sie sämtlich eine Hydroxylgruppe in benachbarter Stellung zum Chromophor enthalten, und faßt man den Begriff Beizenfarbstoff in der erweiterten Form, daß man als solchen jeden Farbstoff bezeichnet, welcher die gebeizte Faser, gleichgültig welcher Art die Faser oder die oxydische Beize ist, mit einer anderen Farbe oder Farbnuance anfärbt, als die ungebeizte, so gelangt man zu der Regel: Wenn in einer hydroxylhaltigen aromatischen Verbindung eine Hydroxylgruppe in benachbarter (Ortho- oder Peri-)Stellung zum Chromophor sich befindet, so ist dieselbe ein Beizenfarbstoff.

Naphthalin- und Anthracenfarbstoffe.

Verfahren zur Darstellung von Naphtazinderivaten der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 157861) besteht darin, daß man o-Amidoazoverbindungen mit β-Naphtol verschmilzt. — In 15 T. geschmolzenes β-Naphtol trägt man 10 T. Chrysoidinbase (aus Diazobenzol und m-Phenylendiamin) ein, die sich mit rotbrauner Farbe auflöst. Bei etwa 205° beginnt die Entwickelung von Wasserdampf und bei 210 bis 215° destilliert ein Gemenge von Anilin und Wasser ab. Sobald ruhiges Schmelzen eingetreten ist, läßt man erkalten, kocht die zerkleinerte Reaktionsmasse mit Alkohol aus, wobei das gebildete Amidonaphtazin als gelbes Kristallpulver zurückbleibt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer in Benzol mit gelber Farbe löslich. Das Produkt erzeugt auf vorgebeizter Baumwolle orangefarbene Töne. — Ersetzt man das Benzol-azo-m-phenylendiamin durch das entsprechende m-Toluylendiaminderivat, so erhält man ein Produkt von analogen Eigenschaften. — Verschmilzt man 10 T. o-Amidoazotoluol mit 15 T. β-Naphtol, so beginnt die Entwickelung von p-Toluidin und Wasserdampf bei 220° und ist bei gegen 250° beendigt. Die gelbbraune Schmelze wird in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Pikrinsäure das Tolunaphtazinpikrat als gelbbraunes sandiges Kristallpulver ausgefällt. Dasselbe liefert beim Zersetzen mit Alkali Tolunaphtazin.

Verfahren zur Herstellung zur optischen Sensibilisierung geeigneter Farbstoffe der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 158349) besteht darin, daß man β-Naphtochinaldinalkylhaloide mit den Alkylhaloiden der Benzochinoline bez. α- oder β-Naphtochinolinalkylhaloide mit den Alkylhaloiden der Benzochinaldine der Cyaninsynthese unterwirft, unter Ausschluß jedoch der Anwendung von o-Toluchinolin- bez. o-Toluchinaldinalkylhaloiden oder von Substitutionsprodukten derselben. — Zu einer siedenden Lösung von 7 T. β-Naphtochinaldinjodäthylat und 11,8 T. Chinolinjodäthylat in 160 T. Alkohol werden 2 T. Ätzkali, in Alkohol gelöst, zugegeben. Die Farbstoffbildung ist nach etwa einer Viertelstunde beendet. Der Farb-

stoff wird dann nach bekannten Methoden isoliert; er bildet grünglänzende Kristallnadeln. — Der Farbstoff sensibilisiert photographische Platten bis fast zur Linie B des Spektrums, während Orthochrom T nur bis C sensibilisiert und Äthylrot nur etwa bis D 1/2 C. — Die Rot- und Orangewirkung des Farbstoffes ist bei ungeschwächter Blauempfindlichkeit bedeutend höher als die von Orthochrom T und Äthylrot, so daß das Verhältnis der Blau- und Rotwirkung noch mehr zugunsten der letzteren verschoben ist als bei Orthochrom T und Äthylrot. — Eine siedende Lösung von 7 g β-Naphtochinaldinjodäthylat und 12,5 g p-Toluchinolinjodäthylat in 160 cc Alkohol werden mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Ätzkali einige Zeit erhitzt. Der durch Fällen der alkoholischen Lösung mittels Wasser oder Äther gereinigte Farbstoff kristallisiert in grünglänzenden Kristallen. Seine Lösung ist blauviolett. — 6,7 g β-Naphtochinolinjodäthylat und 3 g Chinaldinjodäthylat werden in 100 cc Alkohol gelöst und unter Zusatz von 1 g Ätzkali in alkoholischer Lösung gekocht. Der bei Wasserzusatz in harziger Form ausfallende Farbstoff wird in Alkohol gelöst und mit Äther wieder gefällt. Seine Lösung in Alkohol ist blauviolett; er konnte bisher noch nicht kristallisiert erhalten werden. — Noch mit intensiver Gelbscheibe gestatten mit diesen Farbstoffen gebadete Platten kurze Momentaufnahmen. Für Dreifarbenaufnahmen ist die Verkürzung der Expositionszeit bei der Rotaufnahme verbunden mit der hohen Allgemeinempfindlichkeit von größter Wichtigkeit.

Verfahren zur Darstellung von blauschwarzen löslichen Farbstoffen der Naphthalinreihe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 157 684) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Naphtazarin mit den Sulfosäuren von aromatischen Aminen kondensiert. — 200 T. Naphtazarin in Teig (50 Proz.) (aus 1.5-Dinitronaphthalin oder des nach dem Pat. 114 264 aus 1.8-Dinitronaphthalin dargestellten Farbstoffs) werden mit 100 T. sulfanilsaurem Natron (80 Proz.), gelöst in 400 T. Wasser, und mit 20 T. krist. Borsäure vermischt und bei 25 bis 30° während 48 bis 72 Stunden gut verrührt. Eine Probe muß in Wasser vollständig löslich sein. — Man gießt alsdann in 1500 T. konzentrierte Kochsalzlösung, filtriert, preßt und trocknet. Der Farbstoff bildet ein braunes metallglänzendes Pulver, welches sich mit schmutzig fuchsinroter Farbe in Wasser löst. Mit Natronlauge schlagen diese Lösungen nach violett um. Der Farbstoff läßt sich nach den für Naphtazarin gebräuchlichen Färbemethoden färben. — 200 T. Naphtazarin in Teig (50 Proz.) werden in eine Lösung von 100 T. metanilsauren Natriums in 400 T. Wasser unter Zusatz von 30 T. krist. Borsäure eingetragen und bei etwa 25° durchgerührt. Das tiefbraune Reaktionsgemisch wird dickflüssiger und bildet nach einigen Stunden einen konsistenten Brei, der während 30 bis 40 Stunden gerührt wird. Nach dieser Zeit ist alles in Wasser löslich. Man nimmt mit gesättigter Kochsalzlösung auf, filtriert und wäscht mit Kochsalzlösung, preßt und trocknet. Der Farbstoff wird in Form eines violett-

braunen Pulvers erhalten, welches mit Wasser eine tiefrote Lösung bildet; diese geht auf Zusatz von Natronlauge in violettblau über.

Verfahren zur Darstellung von blaugrauen bis rotgrauen Farbstoffen der Anthracenreihe derselben Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 157 685) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Diamidoanthrachinone 1.5, 1.8, 1.3, 2.6 und 2.7 bez. deren Sulfosäuren mit Alkalien verschmilzt. — Es werden z. B. 300 k Ätzkali geschmolzen, dann werden bei 180° 100 k 1.5-Diamidoanthrachinon langsam eingetragen. Man erhitzt noch 1 Stunde auf 190 bis 200°, gießt in Wasser, kocht auf und filtriert. — Die anderen Diamidoanthrachinone werden in gleicher Weise verschmolzen. Man kann auch Mischungen der Diamidoanthrachinone sowie deren Sulfosäuren verwenden. — In 350 k Kali werden bei 170° 100 k 1.5-diamidoanthrachinonsulfosaures Natrium unter Rühren langsam eingetragen, wobei Schäumen der Schmelze eintritt. Nachdem dieses nachgelassen hat, heizt man noch 1½ Stunden auf 195 bis 200°. Die Schmelze wird in Wasser gegeben, aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert und gewaschen. Analog verfährt man bei der Anwendung anderer Diamidoanthrachinonsulfosäuren. — Die Farbstoffe bilden graurote bis grauolive Pasten, im trockenen Zustand schwarze Pulver, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. In Schwefelsäure lösen sie sich mit olivebrauner Farbe auf. Sie bilden alle mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von ätzenden Alkalien eine braune Küpe, welche die Pflanzenfaser direkt anfärbt. Die Farbstoffe aus 1.5- und 1.8-Diamidoanthrachinon und deren Sulfosäuren geben rötlichgraue, diejenigen aus 1.3, 2.6 und 2.7 grünlichgraue Färbungen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 160 814) verschmilzt man die im Pat. 123 745 beschriebenen Formaldehydverbindungen der 1.5- und 1.8-Diamidoanthrachinone mit ätzenden Alkalien. — 300 k Kali werden geschmolzen und 100 k 1.5-Diamidoanthrachinon-Formaldehydverbindung bei 170° langsam eingetragen. Man erhitzt dann noch 1 Stunde auf 170°, gießt in Wasser, kocht auf und filtriert. — Analog verfährt man bei Verwendung der Formaldehydverbindung des 1.8-Diamidoanthrachinons. Man kann auch von Mischungen der 1.5- und 1.8-Verbindung ausgehen. — Die Farbstoffe bilden braunrote Pasten, in trockenem Zustand schwarze Pulver, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. In Schwefelsäure lösen sie sich mit gelbbrauner Farbe auf. Sie bilden mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von Alkalien eine braunrote Küpe, welche die pflanzliche Faser direkt anfärbt.

Zur Darstellung eines Anthracenfarbstoffes behandelt die Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 158 150) die aus Anthrachinon-β-monosulfosäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber oder Quecksilbersalzen bei Gegenwart von Phosphor- oder Arsensäure und salpetriger Säure erhältliche Trioxyanthrachinonsulfosäure mit Ammoniak. 10 k trioxyanthrachinonsulfo-

saures Natron (nach Pat. 153 129) werden mit 120 *l* 25proz. Ammoniaks in einem Autoklaven bei 120° mehrere Stunden erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine kleine Probe der Schmelze in schwefelsaurer Lösung auf Zusatz von Borsäure eine starke gelbliche Fluorescenz zeigt. Die Reaktionsmasse wird dann in Wasser gegossen, zur Lösung kurz aufgekocht und mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei sich bei dem Erkalten die Amidooxysulfosäure als dunkelbraune Masse abscheidet. Es wird filtriert und mit Kochsalzlösung gewaschen; zur Reinigung kann aus Wasser umgelöst werden. Die getrocknete Säure ist braunviolett gefärbt, in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heißem sehr leicht mit rotvioletter Farbe löslich, die auf Zusatz von Natronlauge violett, von Natriumcarbonat hellrot wird. — Je nachdem eine höhere oder niedere Temperatur angewendet wird, ist die Reaktion schneller oder langsamer beendet. — 10 k trioxyanthrachinonsulfosaures Natron, 1 hl Wasser und 1 hl 25proz. Ammoniaks werden im offenen Kessel mit Rückflußkühler mehrere Stunden zu starkem Kochen erhitzt, bis eine Probe starke Fluorescenz zeigt. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie im vorhergehenden Beispiel.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158 257) ist dadurch gekennzeichnet, daß man in 2-Stellung methoxylierte 4-Halogen-1-oxyanthrachinone mit primären aromatischen Aminen kondensiert und die so erhältlichen Kondensationsprodukte sulfoniert. — Zur Darstellung des Ausgangsmaterials kann z. B. der Alizarin-2-methyläther in Eisessiglösung mit Brom behandelt werden. Der 4-Bromalizarin-2-methyläther kristallisiert aus Eisessig in orangefarbenen Nadeln, die bei 234 bis 235° schmelzen und in Alkohol schwer, in Benzol oder Eisessig leichter löslich sind mit rotgelber bis gelber Farbe. — 1 T. 4-Bromalizarin-2-methyläther wird mit 10 T. p-Toluidin etwa 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und der gebildete p-Toluidoalizarin-2-methyläther durch Zusatz von Methylalkohol abgeschieden. Er kristallisiert in violetten, glänzenden Nadeln, die sich in Alkohol mit rotvioletter, in Anilin mit violetter Farbe lösen. — Die Überführung in eine Sulfosäure erfolgt durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa der zehnfachen Menge Schwefelsäure von 1 bis 10 Proz. Anhydridgehalt. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird das Natronsalz durch Kochsalz leicht gefällt. Es löst sich in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe, die durch verdünnte Säuren nicht verändert, aber durch Soda etwas blauer wird. Die Färbungen auf ungebeizte Wolle sind violett und werden durch Nachchromieren grün. — Der in derselben Weise erhaltene 4-Anilidoalizarin-2-methyläther löst sich in Alkohol mit violettstichig roter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in rotviolett umschlägt. Die blauviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Erwärmen mit Borsäure fuchsinrot. — Die Sulfierung geschieht durch Stehenlassen des Kondensationsproduktes bei gewöhnlicher Temperatur mit der zehnfachen

Menge rauchender Schwefelsäure von 10 Proz. Die so dargestellte Sulfosäure gibt leichter lösliche Salze als das entsprechende p-Toluidinderivat und wird am zweckmäßigsten aus der fuchsinroten wässerigen Lösung durch Chlorkalium abgeschieden. — Auf ungebeizte Wolle werden fuchsinrote Färbungen erhalten, welche durch Nachchromieren grün werden. — In der gleichen Weise verfährt man bei Anwendung anderer Halogenderivate vom Alizarin-2-methyläther.

Verfahren zur Gewinnung einer festen Bisulfitverbindung des Farbstoffs des Pat. 147 880 (J. 1903, 195) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 165 575) besteht darin, daß man der Auflösung des Farbstoffs in einer Lösung von Natriumbisulfit so viel Mineralsäure zusetzt, daß die Lösung eben sauer reagiert und hierauf zur Trockne eindampft. — 2800 T. einer 35proz. Paste des Farbstoffs aus 1 Mol. o-o-Tetrazophenol-p-sulfosäure und 2 Mol. β-Naphtol werden mit 1000 T. einer 38proz. Natriumbisulfitlösung etwa 5 bis 6 Stunden auf 55 bis 56° unter Rühren erwärmt. Der Farbstoff geht langsam mit tief gelbbrauner Farbe in Lösung. Sobald alles gelöst ist, wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis deutlich saure Reaktion auf Kongopapier auftritt und die gelbrote Farbe des Auslaufes auf Filtrierpapier beim Liegen an der Luft sich nicht mehr in schwarzviolett verwandelt. Alsdann wird zur Trockne verdampft.

Farbstoffe der Anthracenreihe. Läßt man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 158 287) auf 1-Amido-2-brom- (oder chlor-) anthrachinon sowie auf seine Derivate Metallsalze bei Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels bei gleichzeitiger Anwesenheit eines basisch wirkenden Körpers, wie z. B. Natriumacetat, einwirken, so erhält man blaue bis grüne Farbstoffe der Anthracenreihe. Es werden z. B. 10 k 1-Amido-2-bromanthrachinon in 200 k Nitrobenzol eingetragen und nach Zusatz von 1 k Kupferchlorid und 5 k entwässertem Natriumacetat etwa 2 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich der sehr schwer lösliche Farbstoff in feinen blauen Kriställchen abgeschieden, welche abfiltriert, mit Alkohol und dann mit heißem Wasser ausgewaschen werden. — Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln erhält man eine schöne blaue Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in äußerst klaren, reinblauen Nuancen von großer Echtheit angefärbt wird. — Oder 10 k 1-Amido-2-brom-4-p-toluidoanthrachinon (vgl. Pat. 126 392) werden mit 200 k Nitrobenzol, 1 k Kupferchlorid und 5 k Natriumacetat 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der grünblau gefärbten Schmelze scheidet sich der Farbstoff in Form von dunkelgrünen Kriställchen aus, welche abfiltriert, mit Alkohol und Wasser gewaschen werden. — In der Küpe kann man den Farbstoff mit olivegrüner Farbe auf Baumwolle fixieren. — 10 k 1.4-Diamido-2.3-dibromanthrachinon (erhalten durch Bromieren von 1.4-Diamidoanthrachinon) werden mit 6 k wasserfreiem Natriumacetat, 0,5 k Kupferchlorid und 100 k Nitrobenzol 6 Stunden gekocht. Der sich

ausscheidende Farbstoff wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen.

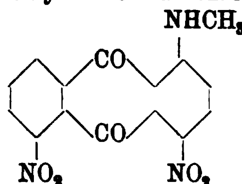
Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 158474) wird Amidodibromanthrachinon verwendet. 10 k 1.3-Dibrom-2-amidoanthrachinon werden mit 200 k Nitrobenzol, 5 k entwässertem Natriumacetat und 0,5 k Kupferchlorid etwa 2 bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich der Farbstoff kristallinisch abscheidet. Man läßt erkalten, filtriert ab und wäscht mit Alkohol und heißem Wasser aus. — Die Lösung des Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure ist olivebraun; beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus. Durch Behandeln derselben mit alkalischen Reduktionsmitteln erhält man eine Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in rein grünlichblauen Nuancen von großer Echtheit angefärbt wird. — Das 2-Amido-1.3-dibromanthrachinon kann durch Bromieren von β-Amidoanthrachinon mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom in indifferenten Lösungsmitteln oder in wässeriger Suspension erhalten werden. Es bildet gelborange gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 239 bis 240°.

Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 159129) ergänzen das Pat. 107730 dahin, daß man die im engl. Pat. 22583 vom J. 1901 beschriebenen Halogenderivate sekundärer Alkylamidoanthrachinone oder deren Sulfosäuren mit primären aromatischen Aminen kondensiert. — Es werden z. B. 10 k p-Brommethylamidoanthrachinon mit 100 k p-Toluidin so lange zum Sieden erhitzt, bis die grünblau gewordene Schmelze ihre Farbe nicht mehr ändert. Man läßt dann auf 60° abkühlen, vermischt mit dem gleichen Volumen Methylalkohol, läßt 12 Stunden stehen und filtriert den in Form von dunkelblauen, kupferglänzenden Kristallen abgeschiedenen Farbstoff ab. Seine Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle in außerordentlich klaren grünblauen Nuancen von großer Lichtechtheit sehr egal an. Ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn in obigem Beispiel das p-Toluidin durch Anilin, o-Toluidin, Xylidin, Naphtylamin u. s. w. ersetzt wird. — 10 k Methylamido-4-brom-β-methylanthrachinon (vgl. engl. Pat. 22583 v. 1901) werden mit 100 k p-Toluidin auf 180 bis 190° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich in Pyridin mit grünblauer Farbe löst. Man läßt nun auf 60 bis 70° abkühlen und setzt 100 k Methylalkohol zu, worauf nach mehrstündigem Stehen das β-Methyl-1-methylamido-4-p-toluidoanthrachinon auskristallisiert. — 10 k Dibrom-1.5-dimethyldiamidoanthrachinon (aus symmetrischem 1.5-Dimethyldiamidoanthrachinon) werden mit 100 k p-Toluidin und 7 k Natriumacetat so lange auf 180 bis 190° erhitzt, bis die grün gewordene Schmelze ihre Farbe bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Man läßt dann auf 70° abkühlen und vermischt mit Alkohol. Nach 12stündigem Stehen hat sich der gebildete Farbstoff in Form dunkelgrün glänzender Kristalle abgeschieden, welche in organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer mit blaugrüner Farbe löslich sind. — 10 k Brom-α-methylamidoanthrachinonsulfosäure werden mit

50 k p-Toluidin, 5 k Soda und 50 *l* Wasser unter gutem Rühren so lange auf 80 bis 100° erwärmt, bis die Mischung eine rein grünblaue Farbe angenommen hat. Durch Ansäuern wird der Farbstoff isoliert, welcher ungebeizte Wolle in saurem Bade direkt in schönen grünblauen Nuancen anfärbt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 163 646) lassen sich diese Alkylamidoalrylidoanthrachinonderivate durch Behandeln mit sulfierenden Mitteln in wertvolle blaue bis grüne Farbstoffsulfosäuren überführen. Man löst z. B. 10 k des nach Pat. 159 129 aus Dibrom-1.5-dimethyldiamidoanthrachinon und p-Toluidin erhältlichen Farbkörpers in 100 k Schwefelsäuremonohydrat und erwärmt so lange auf 50 bis 100°, bis eine in viel Wasser gegossene Probe beim Übersättigen mit Ammoniak eine klare, blaugrüne Lösung gibt. Man gießt hierauf das Sulfierungsgemisch auf Eis, filtriert die abgeschiedene Farbstoffsulfosäure ab und verwandelt sie in ihr Natron- oder Ammoniaksalz. Der so erhaltene Farbstoff bildet in trockenem Zustande ein dunkelgrünes Pulver. Er löst sich in Wasser mit blaugrüner, in konzentrierter Schwefelsäure und in konzentrierter Salzsäure mit violetter Farbe. Ungebeizte Wolle färbt er in schönen blaugrünen Nuancen von großer Echtheit an und zeigt ein erhebliches Egalisierungsvermögen. — In analoger Weise werden die Sulfosäuren der anderen oben erwähnten Farbstoffe hergestellt.

Arylidoderivate der Alkylamidoanthrachinone erhalten die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 165 139) durch Kondensieren der nach Pat. 156 759 erhältlichen Nitroderivate der Alkylamidoanthrachinone und deren Derivate mit primären aromatischen Aminen. — 10 k 1.4-Nitromethylamidoanthrachinon werden mit 100 k p-Toluidin so lange zum Sieden erhitzt, bis die allmählich grünblau gewordene Schmelze ihre Farbe bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Man läßt auf etwa 70° abkühlen, vermischt mit dem gleichen Volumen Holzgeist und läßt etwa 24 Stunden stehen, wobei sich der gebildete Farbstoff kristallisiert ausscheidet. Er ist identisch mit dem nach Pat. 159 129 erhältlichen 1.4-p-Toluidomonomethylamidoanthrachinon. — 10 k des p-Dinitroderivates des symmetrischen 1.5-Dimethylamidoanthrachinons (Pat. 156 759) werden mit 100 k p-Toluidin so lange zum Sieden erhitzt, bis die grün gewordene Schmelze ihre Farbe bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht wie oben angegeben. — Die Bildung des Farbstoffes erfolgt in zwei Phasen, indem zuerst unter Bildung eines blauen Farbstoffes bloß eine Nitrogruppe substituiert wird. — 10 k 4.5-Dinitro-1-methylamidoanthrachinon



(durch Nitrieren von 5.1-Nitromethylamidoanthrachinon erhältlich, vgl. Pat. 156 759) werden mit 100 k p-Toluidin auf 160° nur so lange erhitzt, bis die Schmelze eine violette Farbe angenommen hat. Der durch Mischen der Schmelze mit Methyl- oder Äthylalkohol isolierte, ziemlich schwer lösliche Farbstoff kann durch Kristallisieren aus heißem Pyridin rein in Form dunkelvioletter Kristalle erhalten werden.

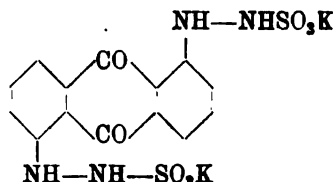
Verfahren zur Darstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 159 724) besteht darin, daß man auf Alizarinblau und seine Analogen aliphatische Aldehyde in stark saurer Lösung einwirken läßt. — 10 k trockenes Alizarinblau werden in 150 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und hierzu unter Umrühren 8 k einer 40proz. Formaldehydlösung einlaufen gelassen, wobei man Sorge trägt, daß die Temperatur 50° nicht übersteigt. Hierauf erwärmt man auf 70°, bis eine in Wasser gegossene Probe beim Übersättigen mit Ammoniak nicht mehr die blaue Farbe des Alizarinblau, sondern eine grüne Färbung gibt, die sich bei weiterer Einwirkung nicht mehr ändert. Man gießt dann in Wasser, filtriert den abgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht ihn neutral. — Im getrockneten Zustand bildet der Farbstoff ein dunkles Pulver, das in Alkohol und Eisessig schwer löslich ist. Es löst sich leicht in Alkalibisulfit, mit welchen Lösungen man beim Drucken auf Baumwolle mit Chrombeizen schöne graue bis schwarze, sehr egale Nuancen erhält. Hält man die Temperatur bei der Einwirkung des Aldehyds etwas niedriger (z. B. auf etwa 30 bis 35°), so entstehen Produkte von etwas grünstichigerer Nuance. — In analoger Weise verfährt man bei Anwendung anderer Aldehyde bez. bei Benutzung von Analogen des Alizarinblau, wie z. B. Oxyalizarinblau, Dioxyalizarinblau u. s. w. — In eine Lösung von 10 k Monooxyalizarinblau in 150 k konzentrierter Schwefelsäure trägt man 12 k einer 40proz. Formaldehydlösung bei 40 bis 50° ein. Man erwärmt nun etwa 2 bis 3 Stunden auf 70 bis 75°, bis eine in Wasser gegossene Probe sich in Ammoniak mit schmutziggrüner Farbe löst, und gießt dann in Wasser, wobei sich das Reaktionsprodukt in dunklen Flocken abscheidet.

Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe der Anthracenreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 159 942) besteht darin, daß man auf die Hydroazine der Anthrachinonreihe und deren Derivate (wie sie nach Pat. 129 845 und Zusätzen, 133 686, 147 872, 158 287 und 158 474 erhalten werden können) in saurer Lösung Formaldehyd einwirken läßt. — 10 k des nach Pat. 158 287 aus 1-Amido-2-bromanthrachinon erhältlichen Farbstoffes werden in 200 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und die Lösung unter Rühren mit 10 k einer 40proz. Formaldehydlösung versetzt, indem man Sorge trägt, daß die Temperatur 50° nicht übersteigt. Man läßt nun so lange rühren, bis eine in Wasser gegossene Probe Flocken von grünblauer Farbe abscheidet. (Die Schwefelsäurelösung des Ausgangsfarbstoffes scheidet beim Eingießen in Wasser rotblaue, fast violette Flocken ab.) Man gießt nun das ganze

in etwa 20 hl Wasser, filtriert den abgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht mit Wasser neutral. Man erhält so den Farbstoff in Form einer zum Küpenfärben geeigneten grünblauen Paste, deren Farbe auf Zusatz von Natronlauge in blaugrün umschlägt. Mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung gibt der Farbstoff eine grünblaue Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in grünblauen Nuancen von großer Reinheit und hervorragender Echtheit angefärbt wird. Ganz analog werden die übrigen Farbstoffe aus den erwähnten Verbindungen und Formaldehyd dargestellt.

Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 161923) besteht darin, daß man auf α-Amidoanthrachinon bei hohen Temperaturen Halogene einwirken läßt. — 10 k α-Amidoanthrachinon werden im Ölbad auf 220° erhitzt und ein mäßig starker Chlorstrom eingeleitet. Es bildet sich alsbald eine leichtflüssige Schmelze, die von blauen Kristallen erfüllt ist. Nimmt die Farbstoffbildung nicht weiter zu, so wird die Chlorzuführung eingestellt und die Schmelze mit 100 k warmem Nitrobenzol versetzt. Das abgeschiedene und filtrierte Produkt wird nochmals mit Nitrobenzol angerührt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Es ist in seinen Eigenschaften identisch mit dem nach Pat. 158287 aus 1-Amido-2-bromanthrachinon erhältlichen Produkt. — Behandelt man in der gleichen Weise das α-Amidoanthrachinon mit Brom, indem man z. B. bei etwa 220° Bromdämpfe oder einen mit Bromdämpfen beladenen Luftstrom einleitet, so gelangt man zu dem gleichen Ergebnis.

Verfahren zur Darstellung von Hydrazinsulfosäuren der Anthrachinonreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 163447) besteht darin, daß man die aus Amidoanthrachinonen und Amidoanthrachinonderivaten erhältlichen Diazo- bez. Tetrazosulfonsäuren mit Reduktionsmitteln behandelt. Zur Überführung der Hydrazinsulfonsäuren in Hydrazine behandelt man mit Sulfogruppen abspaltenden Mitteln. — Eine 10 k 1.5-Diamidoanthrachinon entsprechende Menge 1.5-Tetrazoanthrachinonsulfat wird in 500 k 40proz. Natriumbisulfit eingerührt. Es entsteht hierbei ein orange gefärbter Brei. Man erwärmt nun allmählich auf 70 bis 90°, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Bei weiterem Erwärmen scheidet sich dann das Natronsalz des 1.5-Disulfohydrazinanthrachinons schön kristallisiert aus. Dasselbe wird abfiltriert, in warmem Wasser gelöst und mit Chlorkaliumlösung versetzt, wobei das Kaliumsalz



sich in schönen bronzeglänzenden Kristallen abscheidet. Ihre Lösung in Wasser ist lebhaft gelbrot gefärbt und wird durch Zusatz von wenig Natronlauge nicht verändert. — Oder 10 k einer 50proz. Paste von 1.5-Dioxy-4.8-tetrazoanthrachinon (aus p-Diamidoanthrarufin) werden mit 1 hl Wasser angeschlemmt und in eine kalte Mischung von 4 hl Wasser und 1 hl einer 40proz. Natriumbisulfitlösung eingetragen. Man rührt bei einer Temperatur von 10 bis 15° so lange um, bis die Tetrazoverbindung ganz oder beinahe in Lösung gegangen ist. Man filtriert von etwa unveränderter Tetrazoverbindung ab und versetzt die gelbbraune Lösung der Tetrazodisulfosäure mit so viel einer stark salzsauren Zinnchlorürlösung, bis die Lösung rein blau geworden ist. Man versetzt mit Chlorkaliumlösung, worauf sich das Kaliumsalz der 1.5-Dioxyanthrachinon-4.8-dihydrazin-b-disulfosäure abscheidet. — 2 k der abgepreßten, aus Diamidoanthrarufindisulfosäure erhaltenen Tetrazoverbindung werden in 50 *l* Wasser gelöst. Diese Lösung gießt man nun unter gutem Rühren in eine Mischung von 20 *l* Natriumbisulfitlösung (40proz.) und 50 *l* Wasser. Zu der so erhaltenen rötlich braunen, klaren Lösung gibt man salzsaure Zinnchlorürlösung, bis die Farbe reinblau geworden ist. Dann versetzt man mit Chlorkaliumlösung, worauf sich bald das Kaliumsalz der Hydrazinsulfosäure abscheidet. Durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit Alkohol erhält man die Substanz rein in Gestalt dunkelblauer Nadeln. Dieselben lösen sich in Wasser mit rein blauer Farbe, welche auf Zusatz von Natronlauge in grün umschlägt und an der Luft erst mißfarbig und dann rot wird. — Ungebeitzte Wolle wird in rein blauen Nuancen angefärbt. — In analoger Weise werden die sich von den übrigen Amidoanthrachinonderivaten ableitenden Hydrazinsulfosäuren erhalten. — Wie erwähnt, lassen sich in den beschriebenen Hydrazinsulfosäuren die Sulfogruppen leicht abspalten unter Bildung der Hydrazine selbst. Bei den Verbindungen, welche zwei Sulfogruppen enthalten, erfolgt die Abspaltung derselben successive.

Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufin- bez. Diamidochrysazindisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 163647) besteht darin, daß man im Verfahren der Pat. 103395 u. 163647 die dort verwendeten Dinitrodioxyanthrachinone durch Dibromdinitroanthrarufin bez. Dibromdinitrochrysazin ersetzt. — 10 k einer 20proz. Paste von Dinitrodibromanthrarufin werden mit 50 k Natriumbisulfitlösung von 40 Proz. so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Nitrokörper ganz oder fast vollständig in Lösung gegangen ist. Man verdünnt dann mit Wasser, filtriert von etwa unverändertem Dibromdinitroanthrarufin ab, macht mit Natronlauge alkalisch, erwärmt, bis die Lösung eine rein grünblaue Färbung angenommen hat, und salzt den Farbstoff aus. Man erhält so das Natronsalz der im Pat. 96364 beschriebenen Diamidoanthrarufindisulfosäure. — In analoger Weise wird aus Dibromdinitrochrysazin die Diamidochrysazindisulfosäure dargestellt.

Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthracenreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 165 140) besteht darin, daß man 1.4.6-Alkylidooxyanthrachinonsulfosäuren mit aromatischen Aminen kondensiert. — Die Klarheit und Schönheit der vermittels dieser Farbstoffe erhältlichen Farbtöne, ihr gutes Egalisierungsvermögen, sowie die hervorragenden Echtheitseigenschaften verleihen diesen Produkten eine sehr erhebliche technische Bedeutung als saure Wollfarbstoffe. — 10 k 1.4-Methylamidooxyanthrachinon-6-sulfosäure werden mit 100 k p-Toluidin und 5 k Borsäure auf 120 bis 125° erwärmt, bis eine in Pyridin gelöste Probe eine schön grünblaue Farbe zeigt. Man gießt nun in heiße verdünnte Salzsäure, filtriert, wäscht aus, trocknet und krystallisiert das so erhaltene Produkt aus Anilin um. Der so erhaltene Farbstoff löst sich in heißem Wasser grünblau; ungebeizte Wolle wird in klaren grünblauen Tönen angefärbt.

Verfahren zur Darstellung von reinem Chinophtalon und dessen Homologen einschließlich o-p-Dimethyl- und o-p-ana-Trimethylchinophtalon und β-Naphtochinophtalon von A. Eibner (D. R. P. Nr. 158 761) besteht darin, daß die Rohschmelzen durch Natriumalkoholat in Natriumverbindungen übergeführt und diese durch kochendes Wasser zerlegt werden. Zur Ausführung des Verfahrens wird die Rohschmelze in warmem Zustande mit der nötigen Menge Natriumalkoholatlösung bei Wasserbadtemperatur so lange digeriert, bis eine gleichmäßig rote Masse entstanden ist, dann wird abgesaugt und mit alkalihaltigem Alkohol so lange nachgewaschen, bis das Filtrat nur noch hellgelb gefärbt ist. Die so erhaltenen reinen Natriumverbindungen der Chinophtalone werden sodann durch kochendes Wasser zerlegt und die reinen Farbstoffe bei 100° getrocknet.

Synthesen in der Anthracenreihe bespricht O. Bally (Ber. deutsch. 1905, 194).

Azofarbstoffe.

Zur Darstellung blauer Monoazofarbstoffe kuppelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 158 499) die Diazoverbindung des 1.8-Dinitro-4-naphtylamins mit den Alphylderivaten der 1.8-Naphtylaminsulfosäure. — 233 T. 1.8-Dinitro-4-naphtylamin werden bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren eingetragen in eine Lösung von 70 T. Natriumnitrit in 1000 T. Schwefelsäure von 66° Bé.; nach zweistündigem Rühren gießt man die entstandene Lösung auf etwa 3000 T. Eis und filtriert. Die rötlich gelbe Lösung der Diazoverbindung wird ziemlich rasch einfließen gelassen in eine mit der erforderlichen Menge Soda oder Acetat versetzte Lösung von 300 T. Phenyl-1.8-naphtylaminsulfosäure. Die Bildung des Farbstoffes ist rasch beendet; derselbe scheidet sich in Form eines blauen flockigen Niederschlags vollständig ab. Man filtriert und reinigt erforderlichenfalls durch Umlösen. — Der so erhaltene Farbstoff ist sehr schwer löslich

in kaltem Wasser, löslich in kochendem Wasser mit indigblauer Farbe, leicht löslich in Alkohol mit lebhaft blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett gefärbt. — Der auf analoge Weise hergestellte Farbstoff aus Tolyl-1.8-naphtylaminsulfosäure zeigt ganz ähnliche Eigenschaften, nur ist die Farbe der wässerigen und der alkoholischen Lösung grünlichblau.

Zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen läßt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 160536) auf die Diazoverbindungen der in den Pat. 145906, 148882 u. 156440 (vgl. J. 1904, 186) benutzten Naphtylaminsulfosäuren die mineralsäurebindenden Mittel bei Gegenwart von Chlor oder im Gemisch mit Hypochloriten einwirken; oder sie läßt auf die in den Verfahren der genannten Patente entstehenden o-Oxydiazoverbindungen nachträglich Chlor bez. Hypochlorite einwirken und nimmt dann erst die Kombination mit β-Naphtol, Resorcin, 2.7-Dioxynaphthalin und 1.8.4-Amidonaphtolsulfosäure vor. — Z. B. werden 32,5 T. des sauren Natriumsalzes der β-Naphtylamin-1.5-disulfosäure mit 300 T. Wasser und 10 T. Schwefelsäure von 66° Bé. mit Hilfe von 7 T. Natriumnitrit in 100 T. Wasser diazotiert; dabei scheidet sich die Diazoverbindung in grünlichgelben Flocken ab. Die überschüssige freie Mineralsäure wird durch Zugabe von Soda neutralisiert, und man läßt nun bei einer Temperatur von ungefähr 25 bis 30° ein Gemisch aus 50 T. calc. Soda in 300 T. Wasser und 62 T. Natriumhypochloritlösung von etwa 10 Proz. Gehalt an aktivem Chlor langsam zur Diazoverbindung eintropfen. Es tritt dabei vollständige Lösung und Temperaturerhöhung bis auf etwa 35° ein. Der Austausch ist beendet, sobald mit einer verdünnten Lösung von β-Naphtolnatrium kein roter Farbstoff (der ursprünglichen Diazoverbindung) mehr nachgewiesen werden kann. In diese rein gelbe Lösung der Oxydiazoverbindung, die gegen Jodkaliumstärkepapier keine Jodstärkereaktion zeigen darf, gießt man eine Lösung von 16 T. β-Naphtol, 13 T. Natronlauge von 40° Bé. und etwa 30 T. Wasser. Man kombiniert bei 40° unter Hinzufügen weiterer 26 T. Natronlauge von 40° Bé. und 100 T. Salz fünf Stunden. — Der in dieser Konzentration fast vollständig abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt, gepreßt und zweckmäßig als Teig verwendet; er ist identisch mit dem im Pat. 145906 beschriebenen Produkt. — 30,3 T. α-Naphtylamin-2.4-disulfosäure werden mit 300 T. Wasser und 10 T. Schwefelsäure von 66° Bé. mit Hilfe von 7 T. Nitrit in 100 T. Wasser diazotiert. Man versetzt alsdann unter Kühlung, so daß die Temperatur von 10 bis 15° nicht überschritten wird, mit 35 T. Soda calc. In die rötlichgelb gefärbte Reaktionsmischung wird ein Strom von mit Luft verdünntem Chlor eingeleitet, bis gerade Jodreaktion mit Jodkaliumstärkepapier erfolgt. In die so erhaltene rein gelb gefärbte Oxydiazoverbindung gießt man eine Lösung von 16 bis 18 T. β-Naphtol in 13 T. Natronlauge und 30 T. Wasser. Man kuppelt unter Zugabe von 50 T. Kochsalz bei einer Temperatur von 50 bis 55° etwa 3 Stunden. Der schon zum größten Teil abgeschiedene Farbstoff wird mit Kochsalz vollständig ausgesalzen, abgesaugt, gepreßt u. s. w.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 162 009) hat sich gezeigt, daß auch eine Reihe anderer Oxydationsmittel an Stelle von Chlor oder von Hypochloriten für diesen Zweck geeignet sind. Insbesondere haben sich das Wasserstoffsuperoxyd sowie die Superoxyde der Alkalien und Erdalkalien, ferner die Persulfate der Alkalien und des Ammoniums u. dgl. als geeignet erwiesen. Die Anwendungsweise ist ganz ähnlich derjenigen, wie sie im Hauptpatent für die dort benutzten Substanzen angegeben ist, wobei es vorteilhaft erscheint, die als Ausgangsmaterial dienenden Diazoverbindungen schon vor Behandlung mit mineralsäurebindenden Mitteln mit dem Wasserstoffsuperoxyd o. dgl. zu versetzen. — Es werden z. B. 303 T. 2-Naphtylamin-1.5-disulfosäure in der üblichen Weise diazotiert, mit einer 7,4 T. H_2O_2 enthaltenden Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, dann wird dem Gemisch unter Rühren allmählich Soda bis zur stark alkalischen Reaktion zugefügt. Durch Erwärmen auf 40° entsteht die gelbe Diazooxydlösung, welche dadurch charakterisiert ist, daß sie mit verdünnter R-Salzlösung nicht mehr kuppelt, dagegen mit sodaalkalischer Resorcinlösung einen rotvioletten, mit konzentrierter Betanaphtolnatriumlösung beim Erwärmen einen blauen Farbstoff liefert.

Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle. Untersuchungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 163 053) haben gezeigt, daß aus der 2.4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure nach dem im Pat. 153 298 (J. 1903, 185) beschriebenen Verfahren sehr wertvolle Farbstoffe erhalten werden, wenn man anstatt β-Naphtol heteronucleare Dioxynaphthaline benutzt. Unter den letzteren haben sich als besonders wertvolle Komponenten das 2.7-Dioxynaphthalin und 1.5-Dioxynaphthalin erwiesen. Für die Darstellung der 1.5-Dioxynaphthalin-Kombination wird die in üblicher Weise aus 292 T. 2.4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure hergestellte Diazoverbindung abgesaugt, in möglichst wenig Wasser aufgeschlemmt und alsdann bei 15 bis 20° mit calc. Soda versetzt, bis alles gelöst ist. Die Lösung wird mit 1150 T. Natronlauge 40° Bé. versetzt und bei 15 bis 20° die Lösung von 170 T. 1.5-Dioxynaphthalin in 690 T. Natronlauge 40° Bé. und 400 T. Wasser hinzugefügt. Die Kombination ist nach $1^1/_2$ Stunde beendet. Der Farbstoff wird durch Eintropfen von Essigsäure, falls notwendig, noch durch Zusatz von Kochsalzlösung ausgefällt und abfiltriert. — Die so erhaltenen Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle näher charakterisiert:

Kombination aus 2.4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure und	Lösungsfarbe in Wasser bei Gegenwart von etwas Soda	Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	färbt Wolle	beim Nachchromieren
2.7-Dioxynaphthalin	reinblau	blauviolett	rotbraun	violettschwarz
1.5-Dioxynaphthalin	grünblau	violettblauschwarz	bräunlichviolett	grünlichschwarz

Zur Darstellung von beim Nachchromieren grüne Nuancen liefernden Monoazofarbstoffen kuppelt die **Badische Anilin- und Sodafabrik** (D. R. P. Nr. 164 989) die Sulfosäuren des o-Diazophenols, des 1-Diazo-2-naphtols und 2-Diazo-1-naphtols sowie die Derivate dieser Verbindungen mit 2-Anthrol. 23,4 T. o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure werden in der üblichen Weise diazotiert und die Diazolösung bei 15 bis 20° unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 19,4 T. Anthrol in der nötigen Menge Natronlauge. Nach etwa einstündigem Rühren wird auf 50° angewärmt und der in Form eines grauschwarzen Niederschlags ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet. — In ähnlicher Weise verfährt man bei der Verwendung der anderen genannten Diazoverbindungen. — Die Nuancen, welche mit einigen typischen Farbstoffen dieser Art bei direkter Färbung und in nachchromierter Form erhalten werden können, sind in der nachstehenden Übersicht wiedergegeben:

Kombinationen von Anthrol mit der Diazoverbindung aus:	Direkte Färbung	Nachchromierte Färbung
o-Amidophenol-p-sulfosäure	bordeauxrot	blaugrün
o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure	braunviolett	gelblichgrün
1.2-Amidonaphtol-4-sulfosäure	blauviolett	grün
2.1-Amidonaphtol-5-sulfosäure	rotviolett	grün
4-Chlor-1.2-amidonaphtolsulfosäure	rotviolett	grün

Zur Darstellung von Azofarbstoffen der Chinolinreihe kuppelt die **Badische Anilin- und Sodafabrik** (D. R. P. Nr. 165 327) Diazo- bez. Diazo-azo-verbindungen der Benzol- oder Naphthalinreihe bez. Sulfo- und Carbonsäuren derselben mit 1.3-Dioxychinolin. — 9,3 T. Anilin werden in der üblichen Weise diazotiert und die Diazoverbindung bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von 20,5 T. des Dinatronsalzes des 1.3-Dioxychinolins in etwa 300 T. Wasser. Nach halbstündigem Rühren wird der vollständig unlösliche, intensiv gelb gefärbte Farbstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zu einer gleichmäßigen Paste angerieben. — Die aus 31,7 T. kristallisiertem Naphtionat in üblicher Weise erhaltene Diazoverbindung läßt man unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von 20,5 T. des Dinatronsalzes des 1.3-Dioxychinolins einlaufen. Nach halbstündigem Rühren erwärmt man auf 50 bis 60°, filtriert den schwer löslichen Farbstoff ab, wäscht mit verdünnter Kochsalzlösung nach, preßt und trocknet. — In nachstehender Tabelle

sind die Nuancen der Lacke aus einigen der dargestellten Kombinationen angegeben:

1. Anilin	grünlichgelb,
2. o-Toluidin	gelb,
3. p-Chloranilin	gelb,
4. p-Nitranilin	gelb,
5. Metanilsäure	grünlichgelb,
6. Sulfanilsäure	grünlichgelb,
7. p-Toluidin-o-sulfosäure	gelb,
8. Chlormetanilsäure (Cl:N:S = 1:4:2)	gelb,
9. p-Nitranilin-o-sulfosäure	bräunlichgelb,
10. o-Amidobenzoesäure	grünlichgelb,
11. Amidoazobenzoldisulfosäure	orange,
12. α-Naphtylamin	rotbraun,
13. α-Naphtylamin-4-sulfosäure	orangerot,
14. β-Naphtylamin-1-sulfosäure	gelborange,
15. β-Naphtylamin-8-sulfosäure	gelborange,
16. β-Naphtylamin-6.8-disulfosäure	bräunlichgelb.

Desgleichen folgt eine Tabelle der außergewöhnlich lichtechten Farbnuancen, welche z. B. mittels der folgenden Kombinationen auf Wolle in hervorragender Egalität erzielt werden:

1. Metanilsäure	grünlichgelb,
2. Sulfanilsäure	grünlichgelb,
3. p-Toluidin-o-sulfosäure	gelb,
4. Chlormetanilsäure (Cl:N:S = 1:4:2)	gelb,
5. o-Amidobenzoesäure	grünlichgelb,
6. Amidoazobenzoldisulfosäure	orange,
7. α-Naphtylamin-4-sulfosäure	orangerot,
8. β-Naphtylamin-6.8-disulfosäure	bräunlichgelb.

Zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle kuppelt dieselbe B. A. S. F. (D. R. P. Nr. 165 502) 2.6-Diamido-1-chlorbenzol-4-sulfosäure mit den Diazoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe. 173 T. Sulfanilsäure werden in der üblichen Weise diazotiert. Die Diazoverbindung, die frei von salpetriger Säure sein soll, läßt man einlaufen in eine sodaalkalische bez. mit Natriumacetat versetzte Lösung von 222,5 T. 2.6-Diamido-1-chlorbenzol-4-sulfosäure in möglichst wenig Wasser. Nach kurzer Zeit ist die Kombination beendet. Man fällt den Farbstoff mit Kochsalz oder Kochsalz und Salzsäure. — Ganz ähnlich verfährt man bei Benutzung von Metanilsäure bez. anderer Amidoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe an Stelle der Sulfanilsäure. — Über die Eigenschaften einiger nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Farbstoffe gibt nachfolgende Tabelle (S. 167) Aufschluß.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 162 069) besteht darin, daß die Diazoverbindung des p-Acetamido-o-amidophenols kombiniert wird mit Sulfoderivaten der Amidonaphtole oder Dioxynaphthaline, insbesondere 1.8-Amidonaphtol-4-sulfosäure, 1.8-Amidonaphtol-5-sulfosäure, 2.3-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 2.6-Amidonaphtol-8-sulfosäure, 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure, 1.8-Amidonaphtol-3.6-

Kombination von 2.6-Diamido-1-chlorbenzol-4-sulfosäure mit:	Lösung in Wasser mit wenig Soda	Auf Zusatz von Salzsäure	Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	Färbung auf Wolle
Diazosulfanilsäure	gelb	rötlichgelb	leuchtendrot	gelb
Diazometanilsäure	desgl.	desgl.	desgl.	grünstichig gelb
Diazonaphtionsäure	rötlichgelb	braune Fällung	blau	rötlichgelb
Diazo-2.1-naphtylaminsulfosäure	gelb	rötlichgelb	gelbbordeaux	schwach rötlichgelb
Diazo-m-nitranilin	grünlichgelb	gelbbraune Fällung	leuchtendrot	grünstichig gelb
Diazo-o-toluidin	gelb	desgl.	rötlichgelb	gelb
Diazoanilin	desgl.	desgl.	gelb	desgl.

disulfosäure, 1.8-Amidonaphtol-2.4-disulfosäure, 1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, 1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure. — 16,6 k p-Acetamido-o-amidophenol werden unter Zusatz von 11 k Soda in 5 hl Wasser gelöst. Man kühlt auf 0° und gibt 46 k Salzsäure 20° Bé. und 7,2 k Nitrit hinzu. Die Lösung der Diazoverbindung läßt man in die mit Eis gekühlte Lösung von 24 k 1.8-Amidonaphtol-4-sulfosäure und 35 k Soda einlaufen. Nach etwa 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man fällt den Farbstoff mit Kochsalz, filtriert und trocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade blauviolett; durch Nachbehandeln mit Bichromat geht die Färbung in ein echtes schwarzblau über. — In analoger Weise werden folgende Farbstoffe erhalten:

Produkt aus:	färbt Wolle direkt:	färbt Wolle nachchromiert:
1.8-Amidonaphtol-5-sulfosäure . . .	blauviolett	schwarzblau
2.3-Amidonaphtol-6-sulfosäure . . .	granatrot	schwarzviolett
2.6-Amidonaphtol-8-sulfosäure . . .	bordeaux	schwarz
2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure . . .	rot	schwarzviolett
1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure . .	blauviolett	schwarzblau
1.8-Amidonaphtol-2.4-disulfosäure . .	blauviolett	schwarzblau
1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure . .	blauviolett	schwarzviolett
1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure .	violett	dunkelblau

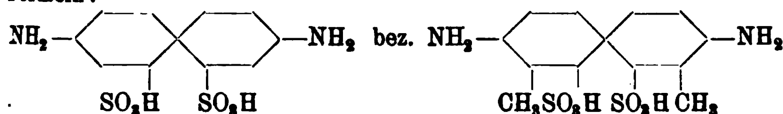
Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche beim Entwickeln mit β-Naphtol auf der Faser blaue Färbungen von besonderer Echtheit und Reinheit liefern, von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 163321), besteht darin, daß man die Diazoverbindung der β-Naphtylamindisulfosäure 2.4.8 des Patents 65997 mit α-Naphtylamin kombiniert, diazotiert mit α-Naphtylaminsulfosäure Cleve kombiniert,

wieder diazotiert und mit Amidokresoläther oder p-Xylidin vereinigt. — Es werden z. B. 32,5 k des Mononatriumsalzes der β-Naphtylamindisulfosäure C diazotiert und in die 50° warme Lösung von 18 k salzsaurem α-Naphtylamin eingetragen. Die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird abfiltriert in verdünnter Lauge gelöst und durch Zusatz von Salzsäure und Nitrit diazotiert. Die erhaltene Diazoverbindung wird mit der Lösung von 24,5 k Naphtylaminsulfosäure Cleve vermischt und die freie Mineralsäure durch einen Überschuß von Natriumacetat abgestumpft. Der so erhaltene Farbstoff wird am besten isoliert wieder gelöst und diazotiert. Die Diazoverbindung ist schwer löslich und kann abfiltriert werden. Wird dieselbe mit 12,1 k p-Xylidin zusammengebracht, so entsteht ein leicht löslicher, trüb violetter Farbstoff, der durch Kochsalz abgeschieden wird. — In analoger Weise wird der Farbstoff aus Amidokresoläther gewonnen, der in den Entwickelungen ein volles, grünliches Indigoblau liefert.

Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 157 786) ist es für viele Zwecke der Wollechtfärberei ein unbedingtes Erfordernis, daß die Färbungen auch ein energisches Behandeln mit kochendem Wasser, den sogenannten Pottingprozeß, auszuhalten vermögen. Es ist gelungen, unter den vom Amidophenol derivierenden schwarzen Monoazofarbstoffen eine Gruppe aufzufinden, die diese wertvolle Eigenschaft im vollkommensten Maße besitzt. Es sind die von diazotierten Sulfosäuren des o-Amidophenols und deren Derivaten einerseits und vom 1.5-Dioxynaphthalin andererseits sich ableitenden Monoazofarbstoffe. Sie färben im allgemeinen die Wolle in saurem Bade in roten bis violetten Tönen an, die beim Nachchromieren in ein schönes blumiges Schwarz übergehen. — Zu erwähnen ist, daß die Farbstoffe neben der sog. Pottingechtheit auch noch den Vorzug eines vorzüglichen Egalisierungs- und Durchfärbevermögens besitzen. Die chromierten Färbungen eignen sich auch sehr gut zum Überfärben in saurem Bade. Die Dekatur-, Licht- und Walkechtheit ist die gleich vorzügliche, wie sie den vom o-Amidophenol derivierenden Monoazofarbstoffen nach der Chromierung auf die Faser in der Regel eigentümlich ist. — 19 k o-Amidophenol-p-sulfosäure werden in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoverbindung zu einer eiskalten, mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührten Paste von 16 k 1.5-Dioxynaphthalin zugegeben. Es wird dann Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zugefügt, wobei das Dioxynaphthalin in Lösung geht und Kuppelung eintritt. Dieselbe ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Die überschüssige Natronlauge wird nunmehr mit Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, filtriert und gepreßt. Er färbt Wolle in saurem Bade rotviolett an, beim Nachchromieren wird ein blumiges Schwarz erhalten. — In analoger Weise geschieht die Darstellung der anderen Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 160 674)

besteht darin, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bez. Tolidin-m-disulfosäure mit 2 Molekülen Methylketol (α-Methylindol) oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül Methylketol und 1 Molekül 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt. — Es wurde gefunden, daß, wenn man an Stelle der dort verwendeten Diazoverbindungen die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bez. Tolidinsulfosäuren der Formeln:



mit 2 Mol. Methylketol kuppelt, man zu gelben Wollfarbstoffen gelangt, die sich durch die technisch äußerst wichtige Eigenschaft auszeichnen, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle walkecht sind. Das gleiche Ergebnis wird auch erhalten, wenn man eines der beiden Moleküle des Methylketols durch 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ersetzt. — 34,4 T. Benzidindisulfosäure werden in bekannter Weise mit Salzsäure und 13,8 T. Natriumnitrit diazotiert. Zu der so erhaltenen Tetrazoverbindung gießt man darauf unter Kühlung eine Lösung von 28 T. Methylketol in 200 T. Salzsäure von 20° Bé. und bindet die Mineralsäure durch Zusatz von Natriumacetat. Die Bildung des Farbstoffs ist nach etwa 12 Stunden beendet. Es wird darauf durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert und getrocknet. Derselbe färbt Wolle in grünstichig gelben Tönen an. — 37,2 T. Tolidindisulfosäure werden in bekannter Weise durch Zusatz von Salzsäure und 13,8 T. Natriumnitrit diazotiert, zu der so erhaltenen Tetrazoverbindung 14 T. Methylketol, gelöst in 100 T. Salzsäure (20° Bé.) zugegeben, ein Überschuß von essigsaurem Natrium zugesetzt und gerührt, bis daß die Bildung des Zwischenproduktes beendet ist. Man läßt darauf eine Lösung von 19 T. Phenylmethylpyrazolon in verdünnter Salzsäure zulaufen und stumpft die Mineralsäure durch Zusatz von essigsaurem Natrium ab. Nach etwa 12 Stunden ist die Kuppelung beendet. Es wird nun alkalisch gemacht und der neue Farbstoff isoliert. Er färbt Wolle in klaren, gelben Tönen an.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 163141) wurde gefunden, daß, wenn man die genannten Tetrazoverbindungen der Benzidin- bez. Tolidinsulfosäuren in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. Methylketol (α-Methylindol) und 1 Mol. β-Naphtol kuppelt, man zu orangefarbenen Wollfarbstoffen gelangt, die sich ebenfalls durch die technisch äußerst wichtige Eigenschaft auszeichnen, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle walkecht sind. — 37,2 T. Tolidindisulfosäure werden in bekannter Weise durch Zusatz von Salzsäure und 13,8 T. Natriumnitrit diazotiert, zu der so erhaltenen Tetrazoverbindung 14 T. Methylketol, gelöst in 100 T. Salzsäure (20° Bé.), zugegeben, ein Überschuß von essigsaurem Natrium zugesetzt und gerührt, bis daß die Bildung des Zwischenproduktes beendet ist. Man läßt darauf eine Lösung

von 14,4 T. β-Naphtol in verdünnter Natronlauge zulaufen und macht durch Zusatz von Sodalösung alkalisch. Nach einigen Stunden ist die Kuppelung beendet. Es wird nun der neue Farbstoff isoliert. Er färbt Wolle in klaren, orangen Tönen an. — Der analoge Farbstoff aus der Benzidindisulfosäure färbt ebenfalls Wolle orange.

Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 160 675) besteht darin, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bez. Tolidin-m-disulfosäure mit 2 Mol. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt. — 34,4 T. Benzidindisulfosäure werden in der bekannten Weise mit Salzsäure und 13,8 T. Natriumnitrit diazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird darauf unter Kühlung mit einer Lösung von 38 T. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in verdünnter Salzsäure versetzt und zu der so erhaltenen Mischung ein Überschuß von Natriumacetat zugesetzt. Nachdem die Kuppelung beendet ist, wird durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert. Derselbe färbt Wolle gelb. — Der analoge Farbstoff aus der Tolidindisulfosäure färbt ebenfalls Wolle gelb.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 163 142) wurde gefunden, daß man durch Kuppeln der Tetrazoverbindungen der genannten Benzidin- bez. Tolidin-m-disulfosäuren in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und 1 Mol. β-Naphtol zu orangefarbenen Wollfarbstoffen gelangt, die sich ebenfalls durch die technisch wichtige Eigenschaft auszeichnen, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle walkecht sind. — 34,4 T. Benzidindisulfosäure werden in der bekannten Weise mit Salzsäure und 13,8 T. Natriumnitrit diazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird darauf unter Kühlung mit einer Lösung von 19 T. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in verdünnter Salzsäure versetzt und zu der so erhaltenen Mischung ein Überschuß von Natriumacetat zugesetzt. Nachdem die Bildung des Zwischenproduktes beendet ist, werden 14,4 T. β-Naphtol in Natronlauge gelöst zugegeben, mit Sodalösung alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert. Derselbe färbt Wolle orange. — Der analoge Farbstoff aus der Tolidindisulfosäure färbt ebenfalls Wolle orange.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 164 317) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 2.6-Dioxynaphthalin vereinigt. — 16 k 2.6-Dioxynaphthalin werden mit Wasser und Eis zu einem dünnen Brei verrührt und die aus 19 k o-Amidophenol-p-sulfosäure in üblicher Weise dargestellte Diazoverbindung zugegeben. Man läßt hierauf Natronlauge in geringem Überschusse zufließen. Das Dioxynaphthalin geht in Lösung, und es beginnt gleichzeitig Farbstoffbildung. Dieselbe ist in kurzer Zeit beendet. Man stumpft nun die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure ab, salzt den Farbstoff aus, filtriert, preßt und

trocknet. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in blaustichig roten Tönen an, beim Nachchromieren wird ein tiefes Schwarz erhalten. — Ähnliche Nuancen liefern die anderen, aus Derivaten der o-Amidophenolsulfosäure und 2.6-Dioxynaphthalin dargestellten o-Oxymonoazofarbstoffe. In folgender Tabelle sind die Eigenschaften einer Anzahl typischer Vertreter dieser Farbstoffgruppe angeführt:

Farbstoff aus:	Direkte Färbung	Nachchromierte Färbung
o-Amidophenol-p-sulfosäure + 2.6-Dioxynaphthalin	blaustichig rot	schwarz
o-Amidophenol-o-p-disulfosäure + 2.6-Dioxynaphthalin	blaustichig rot	schwarz
o-Amidokresolsulfosäure (NH_2 : OH : CH_3 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5) + 2.6-Dioxynaphthalin	blaurot	schwarz
o-Amidophenol-o-Nitro-p-sulfosäure + 2.6-Dioxynaphthalin	blau	schwarz
o-Amidophenol-p-Chlor-o-sulfosäure + 2.6-Dioxynaphthalin	rotviolett	blaustichig schwarz

Zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle vereinigen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 164 318) die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 1.7-Dioxynaphthalin. 16 k 1.7-Dioxynaphthalin werden mit Wasser und Eis zu einem dünnen Brei verrührt und die aus 22,4 k o-Amidophenol-p-chlor-o-sulfosäure in üblicher Weise dargestellte Diazoverbindung zugegeben. Man läßt hierauf Natronlauge in geringem Überschusse zufließen. Das Dioxynaphthalin geht in Lösung und es beginnt gleichzeitig Farbstoffbildung. Dieselbe ist in kurzer Zeit beendet. Man stumpft nun die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure ab, salzt den Farbstoff aus, filtriert, preßt und trocknet. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in Bordeauxtönen an, beim Nachchromieren wird ein Schwarz erhalten. — Ähnliche Nuancen liefern die aus anderen Derivaten der o-Amidophenolsulfosäure bez. aus o-Amidophenolsulfosäure selbst und 1.7-Dioxynaphthalin dargestellten o-Oxymonoazofarbstoffe. Beispielsweise färbt der Farbstoff aus o-Amidophenolsulfosäure und 1.7-Dioxynaphthalin die Wolle in saurem Bade in rotbraunen Nuancen an, die beim Nachchromieren in ein rotstichiges Schwarz übergehen.

Zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle vereinigen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 164 319) die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung mit 1.7-Amidonaphtol. — 16 k 1.7-Amidonaphtol werden mit der erforderlichen Menge Natronlauge in Lösung gebracht,

hierauf eine weitere Menge Natronlauge und Eis zugegeben und alsdann unter Rühren die aus 19 k o-Amidophenol-p-sulfosäure in üblicher Weise hergestellte Diazolösung zufließen gelassen, wobei man Sorge zu tragen hat, daß die Flüssigkeit bis zuletzt stets alkalisch reagiert. In kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet. Die überschüssige Natronlauge wird nunmehr mit Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, filtriert, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle violett an, beim Nachchromieren entsteht ein tiefes, pottingechtes Schwarz. — In gleicher Weise werden die Farbstoffe aus Derivaten der o-Amidophenolsulfosäure mit 1.7-Amidonaphtol hergestellt.

Zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle kuppeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 164516) die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung mit 2.6-Amidonaphtol. — 16 k 2.6-Amidonaphtol werden mit der erforderlichen Menge Natronlauge in Lösung gebracht, hierauf eine weitere Menge Natronlauge und Eis zugegeben und alsdann unter Rühren die aus 19 k o-Amidophenol-p-sulfosäure in üblicher Weise hergestellte Diazolösung zufließen gelassen, wobei man Sorge zu tragen hat, daß die Flüssigkeit bis zuletzt stets alkalisch reagiert. In kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet. Die überschüssige Natronlauge wird nunmehr mit Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, filtriert, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade rotviolett an, beim Nachchromieren entsteht ein tiefes, pottingechtes Schwarz. — In analoger Weise werden die Farbstoffe aus den Derivaten der o-Amidophenolsulfosäure dargestellt. Es liefert z. B. der Farbstoff aus o-Amido-p-kresolsulfosäure direkt angefärbt ebenfalls ein Rotviolett, das beim Nachchromieren in ein etwas rotstichiges Schwarz übergeht; der Farbstoff aus o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure liefert in saurem Bade ausgefärbt ein Blau, das beim Nachchromieren in ein sattes Schwarz übergeht.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 164 990) besteht darin, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bez. Tolidin-m-disulfosäure mit 2 Mol. Nitro-m-phenylendiamin oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. Nitro-m-phenylendiamin und 1 Mol. Phenylmethylpyrazolon, Methylketol (α-Methylindol) oder β-Naphtol kuppelt. — 34,4 T. Benzidin-m-disulfosäure werden in bekannter Weise mit Salzsäure und 13,8 T. Natriumnitrit diazotiert. Zu der so erhaltenen Tetrazoverbindung gießt man darauf unter Kühlung eine Lösung von 30,6 T. Nitro-m-phenylendiamin in verdünnter Salzsäure und bindet die Mineralsäure durch Zusatz von Natriumacetat. Die Bildung des Farbstoffs ist nach etwa 12 Stunden beendet. Es wird darauf durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert und getrocknet. Derselbe färbt Wolle in grünstichig gelben Tönen an. — Oder 34,4 T. Benzidin-m-disulfosäure werden in bekannter Weise durch Zusatz von Salzsäure und 13,8 T. Natriumnitrit diazotiert, zu der so er-

haltenen Tetrazoverbindung 15,6 T. Nitro-m-phenylendiamin, gelöst in verdünnter Salzsäure, zugegeben, ein Überschuß von essigsaurem Natrium zugesetzt und gerührt, bis daß die Bildung des Zwischenproduktes beendet ist. Man läßt darauf eine Lösung von 19 T. Phenylmethylpyrazolon in verdünnter Salzsäure zulaufen und stumpft die Mineralsäure durch Zusatz von essigsaurem Natrium ab. Nach etwa 12 Stunden ist die Kuppelung beendet. Es wird nun alkalisch gemacht und der neue Farbstoff isoliert. Er färbt Wolle in klaren, gelben Tönen an. — Ersetzt man das Phenylmethylpyrazolon durch Methylketol oder β-Naphtol, so erhält man ebenfalls einen gelben bez. orangen Farbstoff. Analoge Farbstoffe werden aus der Tolidindisulfosäure erhalten.

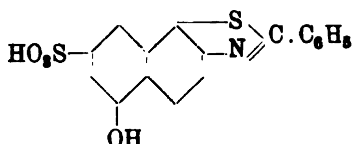
Zur Darstellung von Azofarbstoffen kuppeln die Farbenfabriken vorm. Fr Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 165102) die 1.2-Naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure oder deren heterocyklischen Ringe am Kohlenstoff substituierten Derivate mit Diazokörpern. Die aus 2.5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure durch Behandeln mit Nitrit in essigsaurer Lösung erhaltene Nitrosoverbindung wird mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Zinkstaub reduziert, die ausgeschiedene Amidodioxynaphthalinsulfosäure wird abfiltriert und durch Auflösen mit Soda und heißem Wasser, schnelle Filtration der Lösung und Wiederausfällen aus dem Filtrate gereinigt. Diese Säure, die im trockenen Zustande ein farbloses Pulver bildet, und deren alkalische Lösung an der Luft rasch Sauerstoff unter Violettfärbung aufnimmt, wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht und darauf das unveränderte Anhydrid und die Essigsäure abdestilliert. Der Rückstand ist farblos in überschüssiger Soda löslich. Aus der Lösung wird durch Salzsäure die μ-Methyl-1.2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure abgeschieden, die beim Kochen mit Säuren keine Veränderung mehr erleidet. Sie vereinigt sich in alkalischer Lösung mit den einfachen Diazoverbindungen der Benzolreihe zu klaren roten Farbstoffen, die Wolle und Baumwolle anfärben. Mit Diazolphenoläthern, Diazonaphthalinen und Diazoacetanilid werden blaurote Produkte erhalten. — 30 T. der μ-Methyl-1.2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure werden z. B. in 30 T. Soda und Wasser gelöst, in dieser Lösung mit einer Diazolösung aus 9,3 T. Anilin vereinigt und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert. Er färbt Wolle und Baumwolle orangerot. Der Farbstoff aus Benzidin und 2 Mol. der μ-Methyl-1.2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure färbt Baumwolle violett, derjenige aus Benzidin und 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. dieser Säure rot. — 40 T. der Amidodioxynaphthalinsulfosäure werden mit Soda in etwa 800 T. Wasser von 40 bis 50° neutral bis schwach sauer aufgelöst und unter gutem Rühren mit 30 T. fein pulverisiertem m-Nitrobenzoylchlorid und abwechselnd mit etwas Soda allmählich versetzt, so daß die Reaktion der Flüssigkeit immer schwach sauer bleibt. Wenn eine herausgenommene Probe sich durch Sodazusatz an der Luft nicht mehr violett färbt, ist die Reaktion beendet. Man kocht auf, macht mit Salzsäure

mineralsauer, kocht kurze Zeit, läßt erkalten und filtriert die ausgeschiedene μ-Nitrophenyl-1.2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure ab. Diese Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu klaren Farbstoffen, die etwas röter bez. blauer färben als die entsprechenden Produkte aus der genannten Methylnaphtoxazoloxysulfosäure. — So färben z. B. die Farbstoffe aus Tolidin oder Dianisidin und 2 Mol. dieser Säure ungebeizte Baumwolle blaustichig violett. Beim Behandeln mit reduzierenden Agentien geht die μ-Nitrophenyl-1.2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure in die entsprechende Amidoverbindung über.

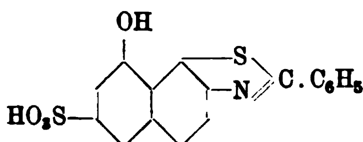
Zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle kuppeln dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 166768) die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 1.5-Dioxynaphthalinmonosulfosäuren. — 19 k o-Amidophenol-p-sulfosäure werden in gewöhnlicher Weise in die Diazoverbindung übergeführt und diese zu einer eiskalten Lösung von 26,5 k des sauren Natronsalzes der 1.5-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure (die z. B. durch Verschmelzen der 1:3:5-Naphthalintrisulfosäure mit Ätzalkalien gewonnen werden kann) zugegeben. Es wird sodann Natronlauge in geringem Überschuß zugefügt. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet. Die überschüssige Natronlauge wird durch Zugabe von Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, filtriert, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade in blaustichig roten Tönen an. Beim Nachchromieren wird ein tiefes, pottingechtes Blauschwarz erhalten. — Die Darstellung der anderen nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe geschieht in vollkommen analoger Weise. — In folgender Tabelle sind die Nuancen einer Anzahl der nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Produkte angeführt.

Farbstoff aus:	Färbt ungebeizte Wolle	Nachchromiert
o-Amidophenol-p-sulfosäure + 1.5-Dioxynaphthalin-2-sulfosäure (Patent 68344)	violett	schwarz
o-Amido-o-kresol-p-sulfosäure + 1.5-Dioxynaphthalin-2-sulfosäure	bordeaux	blauschwarz
o-Amidophenol-p-sulfosäure + 1.5-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure	blaustichig rot	blauschwarz
o-Amido-o-nitrophenol-p-sulfosäure + 1.5-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure	blauviolett	schwarz
o-Amidophenol-p-chlor-o-sulfosäure + 1.5-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure	blaurot	blauschwarz

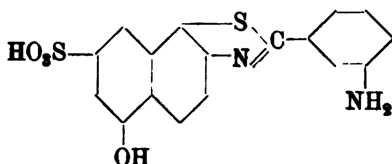
Darstellung von Azofarbstoffen. Dieselben Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 166903) haben gefunden, daß die (nach Pat. 165126) aus den Amidonaphtolsulfosäuren dargestellten Thiazolsulfosäuren die Eigenschaft besitzen, sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen kombinieren zu lassen, welche sich durch besondere Affinität zur Baumwollfaser, sowie durch Schönheit und Echtheit der Nuancen auszeichnen. — Es werden z. B. 35,7 k der aus der Benzylidenverbindung der 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure erhältlichen Thiazolsulfosäure:



unter Zusatz von 15,6 k Soda in Wasser gelöst und in der Kälte mit der aus 9,3 k Anilin hergestellten Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt. Die Kuppelung ist nach kurzer Zeit beendet, worauf der gebildete Farbstoff nach vollständigem Aussalzen isoliert wird. Er färbt Baumwolle aus sodaalkalischem Bade in lebhaften scharlachroten Tönen an, die sich durch Echtheit gegen Säuren auszeichnen. — 35,7 k der aus der Benzylidenverbindung der 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure erhältlichen Thiazolverbindung der Formel:

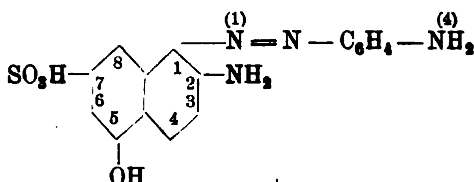


werden unter Zusatz von 15,6 k Soda gelöst und mit der aus 12,1 k m-Xylidin in üblicher Weise hergestellten Diazoverbindung gekuppelt. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle in blaustichigroten Tönen an. — 37,2 k der aus dem Kondensationsprodukt von m-Nitrobenzaldehyd und 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure erhältlichen Oxynaphtoamidophenylthiazolsulfosäure der Formel:



werden in der im 1. Beispiel beschriebenen Weise mit der aus 12,3 k o-Anisidin hergestellten Diazoverbindung vereinigt. — Der Farbstoff färbt Baumwolle in klaren blaustichigroten Tönen an. Durch Diazotieren der Färbung auf der Faser und nachträgliches Entwickeln mit β-Naphtol wird die Nuance wesentlich vertieft und gelbstichiger.

Verfahren zur Herstellung von Polyazofarbstoffen von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 161 720) besteht darin, daß man auf den Farbstoff



in Gegenwart von Alkalien die Zwischenprodukte folgender allgemeiner Zusammensetzung einwirken läßt:



wobei R den Rest eines Phenols, Amins oder Diamins bedeutet. — 24,2 k 2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure werden mineralsauer mit einer in der üblichen Weise aus 14 k p-Nitranilin erhaltenen Diazolösung gekuppelt. Das hierbei entstehende Produkt wird alkalisch gemacht und mit 40 k Schwefelnatrium reduziert, wobei der Farbstoff Amidobenzolazo-2.5.7-amidonaphtolsulfosäure entsteht. — Andererseits werden 25 k 2.6-naphtolsulfosaures Natron in sodaalkalischer Lösung mit einer aus 15 k Acet-p-phenylendiamin erhaltenen Diazolösung gekuppelt. Der so gewonnene Azofarbstoff wird mit 5proz. Natronlauge eine Stunde gekocht, das verseifte Produkt nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert und mit 5 k Nitrit diazotiert. Die hierbei erhaltene Diazobenzolazo-2.6-naphtolsulfosäure wird in sodaalkalischer Lösung mit der in der oben beschriebenen Weise dargestellten Amidobenzolazo-2.5.7-amidonaphtolsulfosäure gekuppelt. — Der entsprechende Farbstoff, der an Stelle der 2.6-Naphtolsulfosäure die Clévesche Naphtylaminsulfosäure enthält, färbt direkt blauschwarz; mit β-Naphtol entwickelt gibt er grünblaue Nuancen; der Farbstoff mit m-Toluylendiamin färbt direkt schwarz, mit β-Naphtol entwickelt erzielt man Violettblau. Die korrespondierenden Entwickelungen mit Toluylendiamin ergeben sehr echte tiefschwarze Töne.

Verfahren zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 158 148) besteht darin, daß solche Derivate des β-Ketonaldehyds, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch eine Alkyl-, Alphyl-, Alkyloxy- oder Alphylamidogruppe ersetzt ist, mit den Diazoverbindungen der o-Amidosalicylsäure und deren Derivate in Reaktion gebracht wird. — 15,3 k o-Amidosalicylsäure werden mit Hilfe von 30 k 30proz. Salzsäure in etwa 3 hl Wasser gelöst und mit 7 k Natriumnitrit diazotiert. Die so erhaltene Suspension der Diazoverbindung wird zu einer unter Eiskühlung bereiteten Lösung von 15 k Acetessigester, 4,7 k Ätznatron und 20 k calc. Soda in etwa 3 hl Wasser unter Rühren zulaufen gelassen. Nach mehrstündigem Rühren wird der entstandene dicke Kristallbrei

langsam angewärmt und mit wenig Kochsalz völlig ausgesalzen. Der kristallinisch ausfallende Farbstoff wird abfiltriert. — Die Lösung von 22 k des Natriumsalzes der Nitro-o-amidosalicylsäure und 7 k Natriumnitrit in etwa 4 hl Wasser wird unter Rühren zu 30 k Salzsäure von 30 Proz., welche mit der etwa dreifachen Menge Wasser und Eis verdünnt wird, zulaufen gelassen. Die Diazoverbindung scheidet sich kristallisiert aus. Nach vollendeter Diazotierung wird die gesamte Suspension unter Rühren zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 11 k Acetylaceton, 4,5 k Ätznatron und 12 k calc. Soda in etwa 3 hl Wasser zulaufen gelassen. Der Farbstoff scheidet sich als ziegelroter Kristallbrei ab. Nach einiger Zeit wird angewärmt, mit wenig Salz ausgesalzen und filtriert. — 23,3 k o-Amido-p-sulfosalicylsäure werden mit 8 k Ätznatron in etwa 2 hl Wasser gelöst. Die Lösung wird nach Zufügen von 7 k Natriumnitrit unter Rühren in 30 k 30proz. Salzsäure, die mit wenig Eis und Wasser verdünnt ist, einlaufen gelassen. Die klare Lösung der Diazoverbindung läßt man unter Rühren in eine gekühlte Lösung von 20 k Acetessiganilid, 5 k Ätznatron und 10 k calc. Soda in etwa 2 hl Wasser einlaufen. Die Farblösung wird nach einigen Stunden langsam angewärmt und ausgesalzen. Der Farbstoff scheidet sich als kristallinisches, schwefelgelbes Pulver ab. — Die nach vorstehendem Verfahren erhaltenen Farbstoffe sind schwefelgelbe bis ziegelrote kristallinische Pulver. Sie lösen sich gut in Wasser. Die wässerige Lösung ist gelb bis orangerot gefärbt. Durch Zusatz von Mineralsäuren wird die Farbe der Lösungen heller und weniger intensiv, durch Zusatz von Ätzkali dunkler und brauner. Die Farbe der Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure entspricht im allgemeinen der der angesäuerten wässerigen Lösung.

Verfahren zur Darstellung blauer Amidomonoazofarbstoffe aus Chlorchromotropsäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 160 281) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Chlorchromotropsäure mit den Diazoverbindungen des p-Nitranilins, des Chlor-p-nitranilins oder des 2,5-Nitroamidohydrochinondimethyläthers kombiniert und die erhaltenen Nitroazofarbstoffe zu Amidoazofarbstoffen reduziert. — 13,8 k p-Nitranilin werden in bekannter Weise diazotiert und die Diazolösung zu einer kalten Lösung von 40 k chlorchromotropsaurem Natrium unter Rühren zufließen gelassen. Die Kuppelung tritt sofort ein und es entsteht eine rote Farbstofflösung. Zur Ueberführung dieses Nitroazofarbstoffs in den Amidoazofarbstoff kann man ihn entweder isolieren und dann reduzieren, oder auch die Farbstofflösung direkt der Reduktion unterwerfen. Zu letzterem Zwecke wird die Lösung des Nitrofarbstoffs mit Natronlauge neutralisiert, wobei die Farbe von rot nach schmutzigviolett umschlägt. Hierauf wird eine Lösung von 45 k kristallisiertem Schwefelnatrium hinzugefügt und langsam auf 50 bis 60° erwärmt. Die Reduktion vollzieht sich rasch, wobei die Farbe der Lösung braun wird. Nach beendigter Reduktion wird verdünnte Salz- oder Schwefelsäure so lange zur Farbstofflösung gegeben, bis die Farbe

violett geworden ist. Dann wird filtriert und aus dem Filtrat durch Salz der Farbstoff ausgesalzen. Der Farbstoff kristallisiert in grünlich metallisch glänzenden Nadeln aus. Im trockenen Zustande bildet er ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver. Dieses löst sich leicht mit rotvioletter Farbe in Wasser. Beim Ansäuern sowohl als auch bei Zusatz von Sodalösung schlägt die Farbe von violett nach rot um. Wolle wird in saurem Bade von dem Farbstoff blau gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotvioletter Farbe. — An Stelle der Diazoverbindungen des p-Nitranilins können auch die Diazoverbindungen seiner Homologen benutzt werden. — Wird das diazotierte p-Nitranilin durch die äquivalente Menge diazotierten Chlor-p-nitranilins ersetzt, und wird im übrigen genau wie oben verfahren, so entsteht ein ebenfalls Wolle aus saurem Bade blaufärbender Farbstoff. Er bildet im trockenen Zustande ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver, welches leicht mit violetter Farbe in Wasser löslich ist. Setzt man Soda oder Säuren zur violetten Lösung hinzu, so findet beide Male ein Farbenumschlag nach rot statt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe.

Zur Herstellung von Disazofarbstoffen kann nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 158 147) die im Pat. 151 332 verwendete Amidonaphtolsulfosäure durch die 2:5:3:7-Amidonaphtoldisulfosäure ersetzt werden. — 6,4 T. o-Chloranilin werden mit 17 T. Salzsäure 20° Bé. und 3,5 T. Natriumnitrit diazotiert, hierzu bei 0 bis 5° eine mit Soda neutralisierte Lösung von 17,05 T. 2:5:3:7-Amidonaphtoldisulfosäure (saures Natronsalz) und 14 T. Natriumacetat gegeben und bis zur Vollendung der Monoazofarbstoffbildung gerührt. Sodann wird eine konzentrierte Lösung von 46 T. Soda und nach Abkühlen mit Eis die aus 11,7 T. o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure, 23 T. Salzsäure 20° Bé. und 3,5 T. Natriumnitrit erhaltene Diazolösung zugegeben. Nach Vollendung der Kombination wird bis etwa 70° angewärmt und der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet. Er bildet ein grauschwarzes Pulver und löst sich in Wasser mit rötlichblauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von verdünnter Salzsäure bordeauxrot, darauf fällt die Farbsäure allmählich aus.

Zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe kuppelt K. Oehler (D. R. P. Nr. 158 149) 2:6-Nitroamidophenol-4-sulfosäure mit o- und m-Kresotinsäure

$$(OH . COOH . CH_3 = 1:2:6 \text{ und } 1:2:5).$$

23,4 T. 2:6-Nitroamidophenol-4-sulfosäure werden mit 45 T. Salzsäure 20° Bé. und 6,9 T. Nitrit in gewöhnlicher Weise diazotiert. Die Diazolösung läßt man einfließen in die mit Eis gut gekühlte Lösung von 16 T. m-Kresotinsäure in 200 T. Wasser und 80 T. Natronlauge 35° Bé. Zur Vollendung der Farbstoffbildung rührt man 12 Stunden. Wegen der Leichtlöslichkeit des Farbstoffes säuert man zu seiner Isolierung die Kombinationsflüssigkeit mit Salzsäure an und fällt ihn durch Kochsalz vollständig aus. Nach dem Trocknen bildet der Farbstoff ein gelbrötliches

Pulver; er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichgelber, in Wasser mit rötlichoranger Farbe. Auf Wolle liefert der Farbstoff in saurem Bade ein Rötlichgelb, welches beim Nachchromieren nach gelblichbordeauxrot umschlägt. — Der entsprechende Farbstoff aus o-Kresotinsäure liefert beim Nachchromieren etwas blauere Töne. — Diese Färbungen zeichnen sich durch eine vorzügliche Walk-, Licht- und Dekaturechtheit aus.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle der Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 163054) besteht darin, daß Orthoamidophenolsulfosäure sowie ihre homologen und substituierten Derivate mit Äthyl-α-Naphtylamin kombiniert werden. — 20,3 k 3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure werden in Wasser und der zur Bildung des Natronsalzes nötigen Menge Soda gelöst. Dazu gibt man in der Kälte 35 k Salzsäure (spez. Gew. 1,15) und diazotiert mit 7 k Natriumnitrit; die zunächst ausgeschiedene Amidokresolsulfosäure geht dabei in Lösung. Zur gelben Diazolösung läßt man hierauf 20,7 k Äthylnaphtylaminchlorhydrat gelöst in Wasser zufließen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort unter Ausscheidung eines violetten Niederschlages. Nach einigen Stunden stumpft man die überschüssige Mineralsäure mit Natriumacetat ab und setzt das Rühren unter Erwärmen auf 50 bis 60° fort, bis mit alkalischer Resorcinlösung nur noch Spuren der Diazokresolsulfosäure nachzuweisen sind. Man filtriert hierauf von der gebildeten Farbstoffsäure ab, löst dieselbe in verdünnter Sodalösung, fällt das gebildete Natronsalz mit Salz aus, filtriert, preßt und trocknet.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe der Anilinfarben-Fabriken (D. R. P. Nr. 165743) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Diazokörper aus der 1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure nach dem franz. Pat. 349989 und dessen Nitroverbindung (Pat. 164665) mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kombiniert. — 25 k trockener Diazokörper, aus 1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure nach dem franz. Pat. 349989 hergestellt, werden in eine Lösung von 18 k 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in etwa 5 hl Wasser, 12 k Natronlauge und 15 k Soda unter Rühren langsam eingetragen. Nach einigen Stunden ist die Kombination vollendet. Hierauf wird der Farbstoff durch Zusatz von wenig Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Derselbe bildet ein dunkelbraunes, glänzendes Pulver und löst sich in Wasser mit orangegelber Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure in ein leuchtendes Rot übergeht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich fuchsinrot auf. — Wird der Farbstoff anstatt mit Salz aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säure in geringem Überschuß ausgefällt, so wird er als leuchtend rotes, kristallinisches Pulver erhalten.

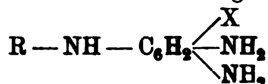
Verfahren zur Darstellung schwarzer sekundärer Disazofarbstoffe für Wolle mit 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure in Mittelstellung der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 158134) besteht darin, daß man Diazosulfosäuren der

12*

Naphthalinreihe in alkalischer Lösung mit 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure kombiniert und die entstehenden Amidoazosulfosäuren nach erneuter Diazotierung einwirken läßt auf α- und β-Naphtol, 1.4- und 1.5-Naphtolsulfosäure und 2.3.6-Naphtoldisulfosäure. — Die aus 24,5 k Naphtionat in bekannter Weise erhaltene Diazoverbindung wird mit einer Lösung von 34,1 k 1.8-Amidonaphtoldisulfosäure-3.6 (saures Natronsalz) und 15 k Soda in 2 hl Wasser vereinigt. Zu dem sofort sich bildenden violetten Monoazofarbstoff setzt man dann 35 k Salzsäure und diazotiert bei 5° erneut durch Zugabe von 7,5 k Nitrit. Die Diazoverbindung scheidet sich hierbei zum Teil als gallertartiger, blauschwarzer Niederschlag ab; sie kann zur Kontrolle des Diazotierungsverlaufes leicht ausgesalzen werden. Nach beendigter Diazotierung kuppelt man mit der auf 10° abgekühlten Lösung von 15 k β-Naphtol, 4,5 k Natron und 15 k Soda in 3 hl Wasser, wärmt nach 3 Stunden auf 80° an und salzt anderen Tags aus der schwach angesäuerten Lösung den gebildeten Disazofarbstoff aus. — In ähnlicher Weise wird auch die Kuppelung mit den Naphtolsulfosäuren ausgeführt.

Verfahren zur Darstellung von Sulfinazofarbstoffen der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D.R.P. Nr. 161462) besteht darin, daß tetrazotiertes Diamidodinitrodiphenyldisulfid mit Azofarbstoffkomponenten gekuppelt wird. — 17 T. des durch partielle Reduktion von Dinitrorhodanphenyl (dargestellt durch Kondensation von 1.3.4-Dinitrochlorbenzol mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung) erhaltenen Diamidodinitrodiphenyldisulfids werden mit Wasser und 30 T. konzentrierter Salzsäure fein vermahlen und hierauf unter gutem Rühren allmählich mit einer Lösung von 7 T. Natriumnitrit versetzt. Die tetrazotierte Base geht allmählich in Lösung. Nachdem die salpetrige Säure verschwunden ist, trägt man die klare, event. filtrierte, gelblich gefärbte Lösung der tetrazotierten Base in eine abgekühlte Lösung von $14^1/_2$ T. β-Naphtylamin und 13 T. Salzsäure ein. Zur allfälligen Vervollständigung der Kombination wird eine Natriumacetatlösung zugefügt, aufgewärmt und der ausgeschiedene unlösliche Farbstoff abfiltriert. Derselbe bildet ein dunkelrotes, in Wasser und Alkalien unlösliches Pulver, löst sich dagegen in verdünnten Schwefelalkalien mit orangeroter Farbe und fällt auf Zusatz von Säuren als roter Niederschlag wieder aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkalihaltigem Salzbade rot an.

Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren, braunen Monoazofarbstoffen für Wolle derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 163645) besteht darin, daß man Derivate des 1:2:4- bez. 1:2:6-Triamidobenzols der allgemeinen Formel



$$R-NH-C_6H_2\begin{cases}X\\NH_2\\NH_2\end{cases}$$

(wobei R ein Radikal der Benzol- oder Naphthalinreihe und X = Wasserstoff, SO_3H oder COOH bedeutet), wie solche durch Kondensation von

Basen der Benzol- und Naphthalinreihe bez. deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren mit 1:2:4-Chlordinitrobenzol oder Dinitrochlorbenzolsulfosäure bez. -carbonsäure

(NO_2 : NO_2 : Cl : SO_3H oder COOH = 1:3:4:5 oder 2:6:1:4) und nachfolgende Reduktion erhalten werden, mit o-Diazophenolderivaten kombiniert. — Die aus 20 k Pikraminsäure in bekannter Weise erhaltene Diazoverbindung wird mit einer konzentrierten Auflösung von 30 k des Natronsalzes der Diamidodiphenylaminsulfosäure (erhalten aus symmetrischer Dinitrochlorbenzolsulfosäure und Anilin und nachfolgende Reduktion) vermischt. Unter gutem Rühren gibt man 30 k Natriumacetat hinzu, wärmt nach einer Stunde auf 40° auf, trägt langsam 20 k Soda ein und salzt den Farbstoff aus. Er erzeugt auf Wolle in saurem Bade rotbraune Töne, die bei der Nachbehandlung mit Chrom in ein tiefes Dunkelbraun von vorzüglicher Walkechtheit übergehen. — Die Diazoverbindung der Pikraminsäure wird mit 30 k der isomeren durch Kondensation von 1:3:4-Dinitrochlorbenzol und p-Sulfanilsäure und darauf folgende Reduktion erhaltene Diamidodiphenylaminsulfosäure in Acetatlösung vereinigt und im übrigen wie nach Beispiel I verfahren. Die Nuance ist ein gelbstichiges Braun. — Die aus 15,4 k Nitroamidophenol (NO_2 : NH_2 : OH = 1:3:4) dargestellte Diazoverbindung wird mit der aus asymmetrischer Dinitrochlorbenzolsulfosäure und Anilin erhaltenen Diamidodiphenylaminsulfosäure in essigsaurer Lösung gekuppelt und der Farbstoff in üblicher Weise aufgearbeitet. Er erzeugt auf Wolle ein rötliches bez. bräunliches Gelb. — 18,9 k o-Amidophenolsulfosäure werden in möglichst konzentrierter Lösung diazotiert und mit einer gleichfalls möglichst konzentriert gehaltenen Lösung von 30,1 k des Natronsalzes der im vorigen Beispiel erwähnten Diamidodiphenylaminsulfosäure vermischt; unter Zugabe von 30 k Natriumacetat findet allmählich Kuppelung statt. Nach 4 Stunden wird auf 60° aufgewärmt, mit Soda alkalisch gemacht und ausgesalzen. Der Farbstoff liefert rötlich orange Töne, welche mit Chrom in ein namentlich durch Kupferechtheit ausgezeichnetes Braun umschlagen.

Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 160 788) besteht darin, daß man die Diazoverbindung des 3.4-Dichloranilins mit β-Naphtol-3.6-disulfosäure kombiniert. — 162 T. 3.4-Dichloranilin werden in der üblichen Weise diazotiert und die leicht lösliche Diazoverbindung unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von etwa 350 T. des Natronsalzes der β-Naphtol-3.6-disulfosäure. Nach halbstündigem Rühren wird auf 50° erwärmt, der noch in Lösung befindliche Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, gepreßt und getrocknet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 161 922) hat sich gezeigt, daß aus dem Trichloranilin 1:3:4:6 und R-Salz ein Farbstoff entsteht, der sich in Lacke überführen läßt, welche von den aus dem isomeren Produkt

entstehenden in Nuance außerordentlich verschieden sind; sie besitzen lebhaft bläulichrote, den Xylidinponceaulacken außerordentlich nahe kommende Töne. Von diesen letzteren unterscheiden sie sich aber durch eine außerordentlich gute Lichtechtheit, und sie sind infolge ihrer Wasserunlöslichkeit von weit höherem technischen Wert als diese. — 196,5 T. 3.4.6-Trichloranilin werden unter Rühren bei 5 bis 10° in die berechnete Menge Nitrosylschwefelsäure eingetragen und hierauf zwei Stunden bei derselben Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird auf Eis gegossen und die klare Diazolösung unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von 350 T. des Natronsalzes der β-Naphtol-3.6-Disulfosäure. Nach etwa einer halben Stunde wird auf 60 bis 70° angewärmt, abfiltriert, gepreßt und getrocknet.

Darstellung zur Farblackbildung geeigneter Monoazofarbstoffe. Dieselbe B. A. S. F. (D. R. P. Nr. 161277) hat gefunden, daß man wertvolle, zur Darstellung von Farblacken geeignete Farbstoffe erhält, wenn man an Stelle von Nitro-m-phenylendiamin bez. Nitro-m-toluylendiamin (Pat. 156352) die Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure anwendet. — 25 T. nitro-m-phenylendiaminsulfosaures Ammonium werden in 1000 T. Wasser heiß gelöst; es wird dann auf etwa 30° abgekühlt und die aus 17,3 T. Sulfanilsäure erhaltene Diazoverbindung zugefügt. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet. Es wird dann durch Zusatz von 6 T. calc. Soda das Natriumsalz dargestellt, welches durch 250 T. Kochsalz als gelbes Pulver abgeschieden wird. Dasselbe ist in Wasser leicht mit gelber Farbe löslich, die Farbe der Lösung wird durch Alkalien oder Säuren kaum verändert. — In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer Aminosulfosäuren an Stelle von Sulfanilsäure.

Verfahren zur Herstellung eines zur Gewinnung lichtechter Farblacke geeigneten Farbstoffs der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 162117) besteht darin, daß man die Diazoverbindung des o-Chlor-p-toluidins mit β-Naphtoldisulfosäure R kombiniert. — 141,5 T. o-Chlor-p-toluidin werden in der üblichen Weise diazotiert und die leicht lösliche Diazoverbindung unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von etwa 350 T. des Natronsalzes der β-Naphtol-3.6-disulfosäure. Nach halbstündigem Rühren wird auf 60° erwärmt. Der gebildete Farbstoff ist größtenteils ausgeschieden; man vervollständigt die Abscheidung durch Kochsalzzusatz, saugt ab, preßt und trocknet.

Verfahren zur Darstellung orangeroter, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneter Monoazofarbstoffe derselben B. A. S. F. (D. R. P. Nr. 162635) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen der 3.4-Dichloranilin-5- bez. -6-sulfosäure mit β-Naphtol kombiniert. 100 T. 3.4-Dichlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 43° werden in 500 T. Oleum 23proz. eingetragen und 5 Stunden auf 120° erwärmt. Nach dieser Zeit läßt man innerhalb einer halben

Stunde etwa 100 T. Oleum 70proz. zutropfen und hält so lange auf der angegebenen Temperatur, bis sich eine Probe klar in Wasser löst. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen, mit Kochsalz versetzt und das ausgeschiedene Natronsalz der Dichlornitrobenzolsulfosäure abgesaugt, gepreßt und getrocknet. — 50 T. des erhaltenen Natronsalzes werden in üblicher Weise mit Eisen und etwas Essigsäure reduziert. Aus der mit Soda alkalisch gemachten Reduktionslauge fällt nach dem Abfiltrieren des Eisenschlammes die Amidosäure durch Mineralsäuren als weißer kristallinischer Niederschlag aus. Die so erhaltene Sulfosäure ist leicht löslich in heißem Wasser, aus welchem sie sich in schwach bräunlich gefärbten blätterigen Kristallen abscheidet. Ihre Diazoverbindung ist ein ziemlich schwer löslicher, farbloser, kristallinischer Niederschlag. — Oder 24,2 T. 3.4-Dichloranilin-5- bez. -6-sulfosäure werden unter Zusatz von 7 T. Natriumnitrit und der nötigen Menge Soda in etwa 400 T. Wasser gelöst und diese Lösung unter Rühren bei 5 bis 10° in eine Mischung von 200 T. Wasser und 40 T. Salzsäure von 19° Bé. einlaufen gelassen. Nach erfolgter Diazotierung kuppelt man bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren mit einer überschüssige Soda enthaltenden Lösung von 15 T. β-Naphtol in der nötigen Menge Natronlauge. Die schwer löslichen Farbstoffe scheiden sich in Form eines roten körnigen Niederschlages ab. Nach etwa einer halben Stunde wird auf 50° angewärmt, abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, gepreßt und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung eines zur Bereitung von Farblacken besonders geeigneten Monoazofarbstoffes ders. Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 162636) besteht darin, daß man diazotiertes p-Chloranilin mit β-Naphtoldisulfosäure R kombiniert. — 127,5 T. p-Chloranilin werden in der üblichen Weise diazotiert; alsdann wird die klare Diazolösung unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von etwa 350 T. des Natronsalzes der β-Naphtol-3.6-disulfosäure. Nach halbstündigem Rühren wird auf 50 bis 60° angewärmt, der noch in Lösung befindliche Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. — Der so erhaltene Farbstoff stellt ein braunrotes Pulver dar, das in heißem Wasser leicht löslich ist und aus dieser Lösung z. B. auf Zusatz von Chlorbaryum in Form seines fast unlöslichen, intensiv blaurot gefärbten Barytsalzes ausfällt.

Verfahren zur Darstellung neuer Azofarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 161151) besteht darin, daß man diazotierte Amidoanthrachinonsulfosäuren mit Naphtolsulfosäuren kuppelt. — 30,3 T. 1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure werden in 300 T. Wasser unter Zugabe einer genügenden Menge Soda gelöst und unter guter Kühlung und Rühren mittels 7 T. Nitrits und 40 T. Salzsäure von 20° Bé. diazotiert. Die so erhaltene Diazoverbindung läßt man alsdann langsam in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 32 T. 2-Naphtol-3.6-disulfosäure einfließen. Nach etwa 12stündigem Rühren wird kurze Zeit auf etwa 70° erwärmt und

der gebildete Farbstoff ausgesalzen. Derselbe liefert auf Wolle in saurem Bade gelbstichig rote Töne. Der Tonerde-Barytlack zeigt eine lebhafte gelbstichig rote Nuance von großer Lichtechtheit. — Folgender Farbstoff wird nach dem Verfahren des 1. Beispiels aus 30,3 T. 1-Amidoanthrachinon-6-sulfosäure und 32 T. 1-Naphtol-3.6-disulfosäure dargestellt. Er färbt Wolle in blaustichig roten Tönen an und liefert lebhafte blaustichig rote Tonerde-Barytlacke. — 39,8 T. 1.5-Diamidoanthrachinon-2.6-disulfosäure werden in 300 T. Wasser unter Zugabe von Soda gelöst und dann unter Kühlung und Rühren mit 14 T. Nitrit und der notwendigen Menge Salzsäure tetrazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung läßt man alsdann langsam in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 64 T. 2-Naphtol-3.6-disulfosäure einfließen. Nach einigen Stunden wird der Farbstoff ausgesalzen. Er liefert auf Wolle in saurem Bade rote Töne. Der Tonerde-Barytlack zeigt eine lebhafte blaustichig rote Nuance von sehr guter Lichtechtheit. — In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer Amidoanthrachinonsulfosäuren bez. anderer Naphtolsulfosäuren.

Zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe ändern die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 160 040) das Pat. 158 148 dahin, daß an Stelle der Diazoverbindungen der Amidosalicylsäurederivate solche der o-Amidophenolsulfosäure und deren Substitutionsprodukte zur Anwendung kommen. 18,8 k o-Amidophenolsulfosäure werden mit 18 k Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 k Natriumnitrit in gebräuchlicher Weise diazotiert. Die Diazolösung läßt man unter Rühren einlaufen in eine Lösung von 11 k Acetylaceton in 13,5 k Natronlauge von 40° Bé. und etwa 2 hl Wasser, der man noch 7 k calc. Soda zufügt. Nach mehrstündigem Rühren wird angewärmt. Auf Zusatz von Kochsalz kristallisiert der Farbstoff als ziegelrotes, kristallinisches Pulver aus. Er wird abgepreßt und getrocknet. Der Farbstoff färbt auf Wolle in saurem Bade ein schwaches Hellgelb. Mit Kupfersulfat wird ein kräftiges Gelb mit grüner Übersicht erhalten. Auf Chromvorbeize entsteht ein orangegelber Lack. Durch Bichromat wird der Farbstoff zerstört. — 20,3 k 3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure werden mit 18 k Salzsäure (20° Bé.) und 6,9 k Natriumnitrit diazotiert. Man läßt sodann einlaufen in eine gekühlte Lösung von 14 k Acetessigester in 13 k Natronlauge (40° Bé.), 7 k Soda und 3 hl Wasser. In kurzer Zeit scheidet sich der Farbstoff in rotgoldglänzenden Kristallen ab. Nach einigen Stunden wird erwärmt und durch Zusatz von wenig Kochsalz der Farbstoff völlig abgeschieden. Der trockene Farbstoff ist ein rotgoldglänzendes Kristallpulver. Er färbt Wolle in saurem Bade hellgelb. Der Kupferlack ist gelb, der Chromlack orange. Durch Bichromat tritt Zerstörung ein. — 23,4 k 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure werden in bekannter Weise gemäß vorstehendem Beispiel diazotiert. 17 k Benzoylaceton werden mit Hilfe von 14 k Natronlauge (40° Bé.) in etwa 3 hl Wasser gelöst. Nach Zusatz von so viel Soda, daß, wie in vorstehenden Beispielen, nach Zusatz der Diazoverbindung noch alkalische

Reaktion bleibt, wird die Diazolösung unter Kühlung und Rühren einlaufen gelassen. Es entsteht eine orangerote Lösung. Nach einigen Stunden wird erwärmt und mit Kochsalz ausgesalzen. Der Farbstoff ist ein orangerotes Pulver. Er färbt Wolle in saurem Bade ziegelrot. Der Kupferlack ist bräunlichgelb, der Chromlack rot. — In den vorstehenden Beispielen können die zur Anwendung gebrachten Diazoverbindungen durch die äquivalenten Mengen der isomeren Amidokresolsulfosäuren, Nitroamidophenolsulfosäuren und der Chloramidophenolsulfosäuren ersetzt werden. — Als Kuppelungssubstanzen können auch die Alphylamidoderivate, wie Acetessiganilid, -toluid und -xylid in Anwendung kommen.

Verfahren zur Darstellung eines für Farblacke wertvollen Monoazofarbstoffes derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 163 055) besteht darin, daß man die Diazoverbindung der durch Chlorieren, Nitrieren und Reduzieren aus der p-Chlorbenzylsulfosäure erhältlichen o-Dichloranilinhomosulfosäure mit β-Naphtol kombiniert. — 22,85 k p-chlorbenzylsulfosaures Natron werden in etwa 1 hl heißem Wasser gelöst, 100 k Salzsäure von etwa 20° Bé. zugesetzt und in der Hitze unter gutem Rühren eine Lösung von 3,4 k Natriumchlorat allmählich eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens rührt man heiß noch einige Stunden, läßt dann abkühlen und fällt die neue Dichlorbenzylsulfosäure als Natriumsalz mit Kochsalz. Sie kristallisiert in weißen Blättchen aus, welche nach einmaligem Umlösen aus Wasser völlig rein sind. 26,3 k des Natronsalzes werden in etwa 140 k 100proz. H_2SO_4 gelöst und bei 30 bis 40° 24 k einer Mischung von 100proz. Schwefelsäure und Salpetersäure, enthaltend etwa 27 Proz. NHO_3, allmählich zugesetzt. Man rührt nach Beendigung des Eintragens noch 6 bis 8 Stunden, gießt dann auf Eis und kann dann die Nitrodichlorbenzylsulfosäure durch Kochsalz zur Abscheidung bringen. Reduziert man diese Säure z. B. mit Zink und Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten die neue Dichloranilinhomosulfosäure aus; sie kann durch Umkristallisieren aus konzentrierter wässeriger Lösung rein erhalten werden. — 25,6 k Dichloranilinhomosulfosäure werden mit 30 k Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 k Nitrit diazotiert und die Diazolösung eingetragen in eine Lösung von 14,4 k β-Naphtol, 10 k Natronlauge von etwa 40° Bé. und 20 k Soda. Die Farbstoffbildung ist in kurzer Zeit beendet. In trockener Form stellt der Farbstoff ein rotes Pulver dar, welches in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser leichter löslich ist mit gelbroter Farbe. Die aus diesem Farbstoff nach den üblichen Methoden hergestellten Farblacke zeichnen sich durch Klarheit und hervorragende Lichtechtheit aus.

Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung blauroter Farblacke geeigneten Farbstoffs der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 163 644) besteht darin, daß man diazotierte 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure mit 2.3-Oxynaphtoesäure umsetzt. — 23,7 g Amido-

naphtylmethansulfosäure werden mit 5,3 g calc. Soda in 300 g Wasser gelöst, 6,9 g Nitrit hinzugegeben und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren eingegossen in 300 cc verdünnter Salzsäure (enthaltend 12,8 g HCl). Die entstandene Diazoverbindung scheidet sich zum Teil als gelbes Pulver aus. Diese Diazoverbindung läßt man einlaufen zu der Lösung von 18,8 g 2.3-Oxynaphtoesäure und 20 g calc. Soda in 300 g Wasser. Nach 3 bis 4 Stunden wird der Farbstoff abgesaugt. Er bildet trocken eine grünbronzierende Masse, welche zerrieben ein rotbraunes Pulver gibt, das leicht in Wasser mit blaustichig roter Farbe löslich ist.

Verfahren zur Darstellung von zur Farblackbereitung besonders geeigneten Monoazofarbstoffen von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 162 180) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen der β-Naphtylamindisulfosäure (6.8), der β-Naphtylamindisulfosäure (5.7) oder der β-Naphtylamintrisulfosäure (3.6.8) mit β-Naphtoldisulfosäure R kombiniert. — 34,7 k β-naphtylamin-6.8-disulfosaures Natrium werden in etwa 6 hl Wasser gelöst, mit 30 k konzentrierter Salzsäure versetzt und nach dem Abkühlen mit der Lösung von 6,9 k Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man zu einer wässerigen Lösung von 35 k β-Naphtoldisulfosäure R und 20 k Soda einlaufen. Nach beendeter Kombination ist der Farbstoff in der Reaktionsflüssigkeit nahezu vollständig ausgeschieden; zwecks besseren Filtrierens wird die Reaktionsmasse angewärmt und durch Zusatz von Kochsalz der Farbstoff erneut abgeschieden, filtriert, gepreßt und getrocknet. — Der Farbstoff gibt einen sehr lichtechten, blauroten Farblack. — In ähnlicher Weise werden die Farbstoffe aus den anderen, oben angegebenen Naphtylaminsulfosäuren dargestellt.

Sonstige Farbstoffe.

Verfahren zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin durch Behandeln mit Alkalinitrit von R. Haack (D. R. P. Nr. 162 010) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalinitrit in konzentrierter Lösung in der Kälte auf Hämatoxylin bez. auf Blauholzextrakt einwirken läßt. — Wird Hämatoxylin bez. flüssiger Blauholzextrakt mit Alkalinitriten in Gegenwart von Wasser erhitzt, so findet unter lebhafter Gasentwickelung bez. Entweichen von roten Dämpfen eine Oxydation des Hämatoxylins zu einem festen Farbkörper statt (Pat. 76 507). Eine von diesem Produkt verschiedene Farbsubstanz wird erhalten, wenn man Alkalinitrit in konzentrierter Lösung in der Kälte auf Hämatoxylin bez. Blauholzextrakt einwirken läßt. Es werden beispielsweise 100 k Blauholzextrakt von 30° Bé., frisch bereitet, mit 12,5 k Natriumnitrit, 98proz., in konzentrierter Lösung in der Kälte digeriert, wobei ohne Entwickelung roter Dämpfe eine chemische Umsetzung erfolgt, die sehr wahrscheinlich als Kondensationsvorgang aufzufassen ist. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion unter Bildung des neuen Körpers beendet, der als zähe Masse auf der verbliebenen alkalischen Flüssigkeit schwimmt, während das durch Erhitzen von Blauholzextrakt mit Alkali-

nitrit unter Gasentwickelung gebildete Oxydationsprodukt sich aus dem Reaktionsgemisch nicht abscheidet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 162 726) wird empfohlen, daß man das Alkalinitrit auf verdünnte Lösungen von Hämatoxylin bez. Blauholzextrakt einwirken läßt.

Verfahren zur Darstellung von Doppelverbindungen organischer Säuren oder deren sauren Alkalisalzen mit Hämateïn und Metalloxyden von R. Haack (D. R. P. Nr. 166 087) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen Säuren in Gegenwart molekularer Mengen der Metalloxyde bez. die Salze der organischen Säuren mit den Metalloxyden auf das Hämateïn in äquivalenten Mengen einwirken läßt. — Hämateïn kann aus Hämatoxylin des Blauholzes durch Behandeln mit salpetriger Säure in alkalischer Lösung und Aussalzen mittels Salz- oder Essigsäure gewonnen werden. Das so erhaltene Hämateïn wird in wenig Wasser in der Siedehitze gelöst und zu der etwas erkalteten Lösung das äquivalente Gewicht der organischen Säure, in welcher vorher das Metallhydroxyd im molekularen Verhältnis gelöst worden ist, tropfenweise und unter stetem Rühren zugesetzt; die Reaktion verläuft glatt bei etwa 60 bis 70°. Nach gelindem Eindampfen und Erkaltenlassen erstarren diese Doppelverbindungen zu zähen Massen, welche, getrocknet und zerkleinert, kristallinische Pulver bilden. Diese neuen Verbindungen sind in angesäuertem Wasser lösliche, direkt färbende Farbstoffe und sollen als solche Verwendung finden.

Zur Darstellung der Leukogallocyanine führen die Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 164 320) die Reduktion der suspendierten oder gelösten Farbstoffe statt (Pat. 108 550) mit chemischen Mitteln im elektrolytischen Bade aus. 30 g Gallaminblau GM werden in 660 cc Wasser suspendiert, dem man 33 g konzentrierte Salzsäure zusetzt. Diese Lösung bildet den Katolyt. Kathode ist ein Platinblech von 1 qd wirksamer Oberfläche. Im Anodenraum befindet sich Salzsäure und eine Kohlenanode. Man reduziert mit 1 bis 1,5 Amp. Stromdichte auf 1 qd bei einer Temperatur von etwa 70 bis 80°. Die Reduktion ist beendet, sobald aller Farbstoff in Lösung gegangen und die ursprünglich violette Farbe in einen wenig intensiven bräunlichgrünen Ton umgeschlagen ist. Durch Aussalzen aus dieser Lösung erhält man das Leukoprodukt in fester Form. — In der gleichen Weise lassen sich die übrigen Farbstoffe dieser Reihe reduzieren. — Im Kathodenraum einer durch Diaphragma geteilten Zelle befinden sich 600 g Wasser mit 25 g Schwefelsäure, in welche man 30 g Gallocyanin DH einrührt. Kathode ist ein Bleiblech von 1 qd wirksamer Oberfläche. Der Anodenraum ist mit etwa 30proz. Schwefelsäure gefüllt und enthält ein Bleiblech als Anode. Temperatur 70 bis 80°. Stromdichte 1,5 Amp. Gegen Ende des Versuches schlägt die Farbe in ein schmutziges Grün um, und das Leukoprodukt fällt in Form eines fein kristallinischen Niederschlages aus, dessen Menge sich beim Abkühlen noch etwas vermehrt. Durch Abfiltrieren gewinnt man das gewünschte Leukoprodukt.

Brasilin und Hämatoxylin untersuchten J. Herzig und J. Pollak (Ber. deutsch. 1905, 2166), — St. v. Kostanecki und F. Rudse (das. S. 935) ein Isomeres des Quercetins.

Orseilleflechten und deren Chromogene bespricht O. Hesse (Ber. deutsch. 1905, 4695); er berichtigt besonders Angaben von Ronceray und Juillard.

Farbstoffe aus Furfurol untersuchten W. Dieckmann und L. Beck (Ber. deutsch. 1905, 4122) und W. König (J. prakt. 1905, 555).

Verfahren zur Herstellung von Farblacken der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 160 172) besteht darin, daß man Azofarbstoffe aus 1.8-Alkyloxynaphtol-3.6-disulfosäure nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. — 6 T. des in üblicher Weise durch Kuppeln der Diazoverbindung der 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure mit 1.8-Äthoxynaphtol-3.6-disulfosäure in alkalischer Lösung erhältlichen Azofarbstoffes werden in 500 T. Wasser gelöst und die Lösung darauf unter gutem Umrühren in eine Mischung einfließen gelassen, die durch sorgfältiges Anschlämmen von 10 T. einer 10proz. Paste von Thonerdehydrat mit Wasser hergestellt ist. Die so erhaltene Mischung wird mit einer Chlorbaryumlösung bis zur Beendigung der Ausfällung des Farbstoffes versetzt. Der Niederschlag wird darauf filtriert, ausgewaschen und getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. Der Lack zeigt eine feurige, blaustichigrote, eosinartige Nuance. — In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer Azofarbstoffe aus 1.8-Alkyloxynaphtol-3.6-disulfosäure. So liefert beispielsweise der Farbstoff aus o-Chloranilin und 1.8-Äthoxynaphtol-3.6-disulfosäure ein feuriges Gelbrot, derjenige aus p-Toluidin-o-sulfosäure und 1.8-Äthoxynaphtol-3.6-disulfosäure ein feuriges Rot, der analoge Farbstoff aus o-Nitranilin ebenfalls ein feuriges Rot, derjenige aus Amidoazobenzolsulfosäure ein lebhaftes Blaurot u. s. w. — Selbstverständlich kann man an Stelle des in dem Beispiel beschriebenen Verfahrens auch irgend eine andere der in der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Lackbildungsmethoden anwenden.

Verfahren zur Herstellung lichtechter, roter Farblacke der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 161 424) besteht darin, daß man die aus diazotierten Amidobasen und α-Naphtoldisulfosäure-1.4.8 erhältlichen Azofarbstoffe nach den Methoden der Pigmentfarbenfabrikation in Farblacke überführt. — 5 T. schwefelsaure Tonerde werden in 50 T. Wasser gelöst und unter guter Rührung zunächst eine Lösung von 2,5 T. Soda in 25 T. Wasser, dann eine solche von 2 T. des Farbstoffs aus diazotiertem Anilin und Naphtoldisulfosäure-1.4.8 in 100 T. Wasser zugegeben und schließlich wird durch Einfließenlassen einer Lösung von 6 T. Chlorbaryum in 60 T. Wasser der Farbstoff nebst Substrat gefällt. Die Lösungen sind kalt anzuwenden. Der Farblack wird abfiltriert und wie üblich weiter behandelt. Er bildet ein gelbrotes Pulver. — Ganz in gleicher Weise wie unter

Beispiel I beschrieben, verfährt man z. B. bei der Herstellung eines Farblackes aus dem Farbstoff o-Anisidin (diaz.) + Naphtoldisulfosäure-1.4.8. Man erhält dabei einen fuchsinroten Lack. — 2,5 T. calc. Glaubersalz werden in 40 T. Wasser gelöst, die Farbstofflösung, aus 3 T. des Farbstoffs p-Toluidin (diaz.) + Naphtoldisulfosäure-1.4.8 und 150 T. Wasser gebildet, hinzugefügt und nun mit einer Lösung von 6 T. Chlorbaryum in 60 T. Wasser unter gutem Rühren gefällt. Die Lösungen werden kalt verwendet. Der Farblack wird wie gewöhnlich weiter behandelt. Er bildet ein rotes Pulver.

Verfahren zur Herstellung roter Farblacke derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 165823) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den aus der Diazoverbindung der Dichloranilinsulfosäure (gebildet durch Nitrierung des monosulfurierten o-Dichlorbenzols und nachherige Reduktion oder durch Sulfurierung des 3.4-Dichloranilins) durch Kuppelung mit β-Naphtoldisulfosäure R (2.3.6) darstellbaren Monoazofarbstoff nach den üblichen Methoden auf Farblacke verarbeitet. — 5 k schwefelsaure Tonerde, gelöst in 1 hl Wasser, werden mit einer Lösung von 2,5 calc. Soda in 25 *l* Wasser versetzt; dann wird unter gutem Rühren langsam die Lösung von 2 k Farbstoffpulver in 1 hl Wasser zugegeben und mit einer Lösung von 6 k Chlorbaryum in 120 *l* Wasser gefällt. Die Weiterverarbeitung geschieht auf übliche Weise. Dieselbe Methode läßt sich auch bei erhöhter Temperatur der Lösungen anwenden. — Eine Lösung von 2,5 k calc. Glaubersalz und 3 k Farbstoffpulver in 2 hl Wasser wird bei kräftigem Rühren kochend mit einer kochenden Lösung von 6 k Chlorbaryum in 120 *l* Wasser versetzt. Der Lack fällt rötlich aus und zeigt eine kräftige reine Nuance. Die Aufarbeitung geschieht auf übliche Weise. — 10 k Schwerspat werden mit 1 hl Wasser angerührt, eine Lösung von 1 k Farbstoffpulver, gelöst in 50 *l* Wasser, zugesetzt und bei 60° mit einer Lösung von 1,25 Chlorbaryum in 25 *l* Wasser gefällt. — In allen drei Fällen kann die Menge des Chlorbaryums auch erhöht werden. — Die Farblacke eignen sich für den Tapetendruck, Buntpapier, Steindruck und für Anstrichfarben.

Verfahren zur Gewinnung von braunen bis schwarzen Farbstoffen aus Petroleum von L. Edeleanu und G. Filiti (D. R. P. Nr. 159428) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Pat. 154054 aus Petroleumdestillaten erhältlichen Nitroprodukte mit Ätzalkalien behandelt. — In einem gußeisernen Kessel, welcher mit einer passenden Vorrichtung je nach Bedarf mittels Dampf erwärmt oder mittels kalten Wassers gekühlt werden kann, werden 30 k Nitroprodukte (gewonnen mittels Nitrierung eines Petroleumdestillates vom spez. Gew. 0,900 bis 0,920) mit 10 k Natronlauge oder Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,32 innig gemischt. Um die Reaktion einzuleiten, wird zunächst mit Wasserdampf vorsichtig erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Einwirkung, welche sich durch Entwickelung von Gasblasen und Aufschäumen der Masse kundgibt und geht dann von selbst von statten, indem die ganze Masse ins Sieden gerät. Um den so gebildeten Farbstoff in ganz

reinem Zustande zu erhalten, wird das gebildete Alkalisalz in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und der Farbstoff mittels einer Säure wieder ausgefällt.

Verfahren zur Herstellung von Ruß durch Verbrennung von vorgeschmolzenem Naphthalin in Dochtlampen von A. Genthe (D. R. P. Nr. 157 542) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Dochte bez. Dochthülsen durch geeignete Hilfsmittel gekühlt werden zwecks Verhinderung der Sublimation des verwendeten Naphthalins. Zu diesem Zwecke ist eine den Dochthülsen eng anliegende Wasserkühlung angebracht, die die von der Verbrennung herrührende Wärmestrahlung aufnimmt. Durch diese Einrichtung ist eine Sublimation ausgeschlossen. Die Vorschmelzung geschieht in einem mit der Lampe verbundenen Wasser- oder Dampfbad.

Die Gewinnung von Ruß und Graphit aus Acetylen und Metallcarbiden empfiehlt A. Frank (Z. angew. 1905, 1733).

Verfahren zur Feststellung der Farbenwerte von E. Detleffen (D. R. P. Nr. 162 838) ist dadurch gekennzeichnet, daß die farbige Fläche unter Vorschaltung eines Rot-, Grün- und Blaufilters mit einer gleichmäßig abgestuften Grauskala bezüglich der Helligkeit verglichen wird, wobei durch die erlangten Zahlenwerte für den Rot-, Grün- und Blauwert ein Maß für die Farbe gewonnen wird.

Sonstige Verbindungen.

Verfahren zur Darstellung von Hydrazin und seinen Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivaten von P. Schestakow (D. R. P. Nr. 164 755) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf Harnstoff und dessen Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivate Hypochlorit- bez. Hypobromitsalzlösungen in annähernd molekularem Verhältnis bei niedriger Temperatur, zweckmäßig bei Gegenwart von Aldehyden oder Ketonen, zur Einwirkung bringt. — Man löst z. B. 60 g Harnstoff und etwa 100 g Natriumhydroxyd in einer geringen Menge Wasser auf, kühlt die Lösung bis zu einer Temperatur von nicht über $+5^{0}$ ab und fügt bis 2500 cc einer Lösung von Natriumhypochlorit hinzu, welche vorher bis zu dieser Temperatur abgekühlt wurde und 30 g NaOCl im Liter enthält. Zu dieser Mischung gibt man noch 150 bis 200 g Benzaldehyd hinzu, mischt gut durch und treibt dann den überschüssigen Aldehyd durch Einleiten von Wasserdampf während 10 bis 15 Minuten ab. Darauf neutralisiert man obige Mischung, z. B. mit Schwefelsäure, filtriert nach genügender Abkühlung das gebildete Benzaldazin $C_{14}H_{12}N_2$ (zusammen mit einer geringen Menge Benzalsemicarbazid $C_8H_9N_3O$) ab und zerlegt es durch Erwärmen mit Mineralsäuren in Hydrazinsalze und Benzaldehyd.

Verfahren zur Darstellung einer Triacetylverbindung der Cellulose der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 159 524) besteht darin, daß man die letztere mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels der Einwirkung von Essigsäure-

anhydrid und Schwefelsäure bei Temperaturen unterhalb 50° unterwirft. — 200 g rohe Cellulose werden ohne weitere Vorbereitung in ein Gemisch von 800 g Essigsäureanhydrid und 20 g Schwefelsäure eingetragen, welches zweckmäßig mit der gleichen Menge Eisessig oder einem anderen Lösungsmittel verdünnt wird. Man überläßt das Gemisch sich selbst, wobei die Cellulose allmählich erweicht und nach 12 bis 24 Stunden in Lösung geht, und die Temperatur sich mit fortschreitendem Prozesse erhöht und bis auf 40 bis 50° steigen kann, jedoch zweckmäßig durch Außenkühlung auf Zimmertemperatur gehalten wird. Das Reaktionsgemisch stellt alsdann eine klare, fast farblose, sirupdicke Flüssigkeit dar, welche in dünnem Strahle in Wasser gegossen, zu den oben erwähnten walzenförmigen, wasserreichen, jedoch vollständig harten Gebilden erstarrt, die nach dem Trocknen dicke, vielfach gekrümmte, harte Fäden bilden. — Triacetylcellulose ist in einer Reihe von Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich, gegen Alkalien, Ammoniak, verdünnte Säuren u. s. w., sowie gegen höhere Temperaturen sehr beständig und läßt beim Verdunsten ihrer Lösungen vollständig farblose und durchsichtige Häutchen zurück. Diese sind selbst bei beträchtlicher Dicke, z. B. $^1/_2$ mm, vollständig biegsam und werden auch nach längerem Lagern im Gegensatz zu den aus höher acetylierten Verbindungen hergestellten, welche bereits in einer Dicke von $^1/_{10}$ mm nach wenigen Tagen vollständig zerspringen, nicht brüchig.

Verfahren zur Acetylierung von Cellulose von L. Lederer (D. R. P. Nr. 163316) besteht darin, daß man Cellulose oder cellulosehaltige Substanzen zuerst mit schwefelsäurehaltigem Eisessig allein und dann unter Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt. — Cellulose wird mit der 4- bis 5fachen Menge 0,5 Proz. konzentrierte Schwefelsäure enthaltendem Eisessig übergossen und unter Umrühren auf 60 bis 70° erwärmt. Die anfangs sehr voluminöse Masse schrumpft nach kurzer Zeit zusammen und bildet schließlich nach weiterem Erwärmen einen dünnen Brei, womit zugleich die Vollendung der Hydrolyse angezeigt wird. Hierauf wird dem Reaktionsgemenge nach dem Erkalten die 4- bis 5fache Menge Essigsäureanhydrid eventuell unter Kühlung zugefügt, wobei die Acetylierung in glatter Weise von statten geht. Die Abscheidung der acetylierten Cellulose erfolgt in der bekannten Weise. — 1 T. Sägespäne und 4 T. Eisessig werden unter Zusatz von etwa 0,5 Proz. (bezogen auf Essigsäure) konzentrierter Schwefelsäure etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf 60 bis 70° erwärmt und nach dem Abkühlen allmählich mit 2 bis 3 T. Essigsäureanhydrid versetzt, wobei Sorge getragen wird, daß keine Überhitzung stattfindet. Nach vollzogener Einwirkung wird das Reaktionsgemenge mit Wasser angerührt, ausgewaschen und ihm nach dem Trocknen die Acetylcellulose durch ein Lösungsmittel (Chloroform u. s. w.) entzogen. — Wie Essigsäureanhydrid kann auch Acetylchlorid zur Acetylierung verwendet werden. — Das Verfahren liefert je nach der Temperatur und Dauer der Einwirkung verschiedenartige Produkte. Wird die Temperatur

unter 30° erhalten, so entsteht ein Acetat, dessen Lösungen sich verspinnen lassen und beim Verdunsten glasklare, äußerst zähe Films liefern. Werden diese mit alkoholischer Natronlauge einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt, so hinterbleibt unter Verseifung, ohne daß die äußere Form geändert wird, reine Cellulose. — Läßt man die Temperatur auf 70° steigen, so wird die Reaktionsmasse mehr dünnflüssig. Das daraus abgeschiedene Produkt ergibt beim Verdunsten seiner Lösung in Chloroform ebenfalls völlig klare Häutchen. Die Zähigkeit derselben ist jedoch bedeutend verringert, demzufolge wird auch beim Verseifen Cellulose nur in fragmentarer Form gewonnen. — Bei weiterer Erhöhung der Temperatur werden Substanzen erhalten, welche ihrem Verhalten nach kaum mehr als wahre acetylierte Cellulose betrachtet werden können, sondern der Hauptsache nach Spaltungsprodukte der Cellulose bez. Acetate derselben darstellen dürften.

Zur Herstellung von acetylierter Hydrocellulose wurde von F. Ulzer (M. Wien 1905, 241) reine Baumwolle mit 4proz. Schwefelsäure gut getränkt, ausgedrückt, und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen. Die getrocknete Cellulose wurde in mit starkem Asbestpapier ausgekleideten geschlossenen Blechbüchsen durch 8 Stunden hindurch auf 75° erwärmt. Die Masse wurde hierauf zerdrückt, mit viel Wasser gewaschen, zur Entfernung der letzten Säurereste mit viel Wasser verrührt und mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht. Die nochmals mit viel Wasser gewaschene Masse wurde abgepreßt, die Preßkuchen zerkleinert, an der Luft getrocknet und schließlich fein zerrieben. — Dann wurden 150 g der Hydrocellulose mit 600 g reinem Essigsäureanhydrid, welchem 1.5 g Pyrophosphorsäure beigemengt waren, in einem emaillierten Topf durchgerührt. Es wurde mit kleiner Flamme bis auf 50° erwärmt, worauf die Flamme abgedreht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde anfangs mit einem dicken Spatel beständig durchgerührt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg langsam von 15 auf 45°, hierauf etwas rascher auf 70°, um schließlich nach Verlauf einer halben Stunde, vom Beginn an gerechnet, auf 98° emporzuschnellen, welche Temperatur einige Minuten anhielt, um schließlich zu sinken. Nach 3 Stunden zeigte das Reaktionsprodukt eine schöne, gleichmäßige, gelatinöse Beschaffenheit, worauf es mit viel Wasser verrieben und so lange gewaschen wurde, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet wurde. Das Produkt wurde allmählich auf 120° erwärmt, schließlich durch 8 Stunden hindurch bei 120° im Trockenschrank getrocknet und hierauf fein gemahlen. Der ganze Darstellungsprozeß verlief ruhig. Ein Erwärmen des Ölbades fand nur in der ersten Viertelstunde statt.

Acetylcellulosen untersuchte C. Haeussermann (Chemzg. 1905, 667).

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

Stärke.

Anbauversuche der deutschen Kartoffelkultur-Station. Nach dem Berichte von C. v. Eckenbrecher (Z. Spirit. 1905, Ergänzh.) schwankte der Stärkegehalt der Kartoffelsorten von 16,8 bis 21,2 Proz., der Knollenertrag von 127 bis 242 hk auf 1 ha, der Stärkeertrag von 25,2 bis 43,8 hk auf 1 ha.

Die Kartoffelernte Deutschlands betrug i. J. 1905 auf 3316593 ha 48323353 t (davon Preußen 34020443 t); i. J. 1904 nur 36287192 t.

Verluste der Kartoffeln beim Einmieten. Nach Versuchen von Bässler (D. landw. Presse 1905 Nr. 37) nahm der Stärkegehalt der Kartoffel von November bis März um 0,1 bis 2,3 Proz. ab.

Die Stärkeermittelung gefrorener Kartoffeln kann nach R. Jaekel (Z. Spirit. 1905, 64) nicht mit der Kartoffelwage ausgeführt werden.

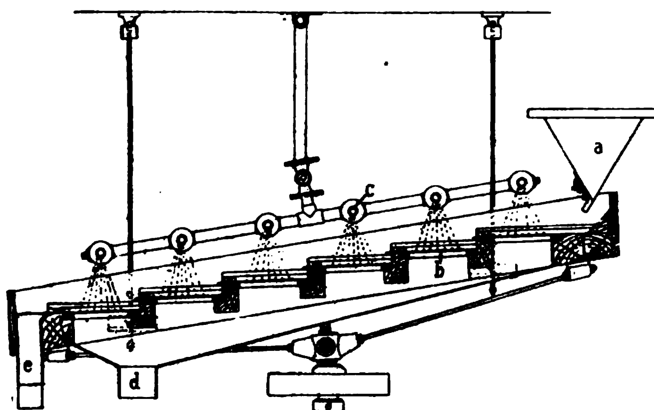
Zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke werden nach E. Evers (Z. öffentl. 1905, 407) 10 g der Probe in einen 200 cc-Kolben mit 50 cc Eisessig gebracht und diese Mischung 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt, dann 10 cc einer durch Verdünnung von 25proz. Salzsäure im Verhältnisse 1:10 mit Wasser (50 cc HCl auf 500 cc) erhaltenen Salzsäure zugefügt und genau 6 Minuten im siedenden Wasserbade belassen, wobei nach Ablauf einer jeden Minute umgeschwenkt wurde. Sodann wurde mit heißem Wasser auf etwa 180 cc aufgefüllt und (mit Ausnahme der Kartoffelstärke, die sofort ins Kühlwasser kam) noch 15 Minuten im kochenden Wasserbade digeriert, hierauf auf etwa 20° abgekühlt, mit 2 cc gesättigter Ferrocyankaliumlösung versetzt (bei Mehl 3 cc), genau auf 20° abgekühlt, aufgefüllt, filtriert und im 200 mm-Rohr polarisiert.

Selbsttätige Kartoffelwage von P. Bartke (D. R. P. Nr. 161988) ist gekennzeichnet durch einen nachgiebig gelagerten Füllrumpf, aus welchem die Kartoffeln auf einen ebenfalls nachgiebig gelagerten schrägen Boden fallen, der nach Erreichung einer bestimmten

Höchstbelastung sich selbst sperrend sinkt, hierbei den Füllrumpf abschließt und eine Klapptür öffnet, durch welche die Kartoffeln herausrollen, worauf der sich nun füllende Füllrumpf sinkt, dabei die Klapptür schließt und den Boden auslöst, so daß der Boden wieder emporsteigt und die Auslaßöffnung des Füllrumpfes wieder freigibt.

Siebeinrichtung zum Auswaschen der Stärke. Nach W. H. Uhland (D. R. P. Nr. 159351) werden in den einstellbaren Verteilungskasten *a* (Fig. 3) die stärkehaltigen Stoffe aufgegeben; sie gelangen nacheinander über die mit geringer Neigung stufenförmig angeordneten, leicht auswechselbaren Siebe *b*, die durch den für Plansichter

Fig. 3.



üblichen Antrieb eine Kreisschwingbewegung erhalten, wobei die Stärke aus dem Siebgut durch die aus den Brauseröhren *c* austretenden Wasserstrahlen ausgewaschen wird. Die Stärkemilch fließt durch die Öffnung *d* ab, während der Rückständeaustritt bei *e* erfolgt.

Apparat zur ununterbrochenen Gewinnung von Stärke. Nach W. H. Uhland (D. R. P. Nr. 159088) besteht der Apparat (Fig. 4 und 5) aus einem cylindrischen Oberteil *a* und konischem Unterteil *b*, an welchem eine Ablaßvorrichtung *c* befestigt ist. Die zu entmischende Flüssigkeit tritt durch das seitliche Einführungsrohr *d* in den Apparat ein, und zwar liegt dieses Rohr unterhalb der Überlaufkante, so daß das Rohr stets gefüllt ist und die Überströmung von einem etwa angeordneten Sammelgefäß ruhig erfolgt. Um etwa mit übergerissene Luft, welche den Scheidungsvorgang ungünstig beeinflussen könnte, abzuscheiden, mündet das Rohr *d* in der Mitte des Apparates in einen erweiterten Cylinder *e*, aus welchem die Luft nach oben entweichen kann. Die Stärkemilch wird durch das senkrechte Rohr *f* nach unten geführt und tritt aus der unteren Mündung aus. Die Stärkekörnchen sind dabei bestrebt, ihre Richtung beizubehalten, so daß sie einen Weg beschreiben, welcher den auf der Zeichnung punktiert angegebenen Linien entspricht.

Würde die aus dem Rohre *f* nach unten strömende Stärkemilch ohne Hindernis ihren Weg fortsetzen und demnach mit einer verhältnismäßig großen Geschwindigkeit auf den Konus der Ablaßvorrichtung *c* auftreffen,

Fig. 4.

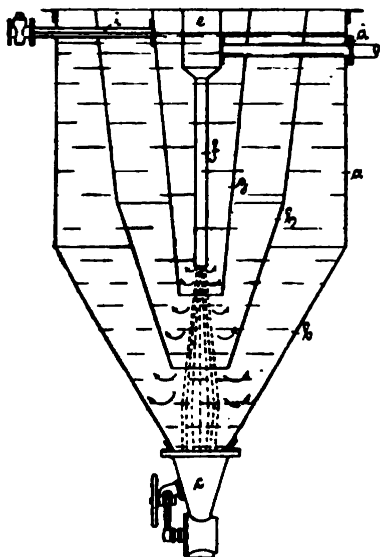
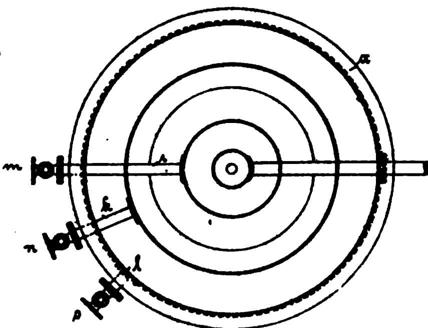


Fig. 5.



so wäre die Folge davon, daß durch die heftige Bewegung, welche durch die Umkehr der Strömungsrichtung entsteht, die Stärkekörnchen zum großen Teil seitlich in die Höhe gerissen würden, wodurch eine Abscheidung unmöglich würde. Es muß also dafür gesorgt werden, daß sich die Geschwindigkeit der nach unten strömenden Stärkekörnchen stetig vermindert, so daß diese sich ohne Stoß im unteren Teile des Konus ablagern. Diese Geschwindigkeitsverminderung wird dadurch erzielt, daß das Frucht- oder Extraktionswasser, welches mit der Stärke aus der unteren Mündung des Rohres *f* austritt, seitlich abgelenkt wird, wodurch eine Verminderung der Stromgeschwindigkeit ohne weiteres eintritt. Die Ablenkung darf aber nicht erst gegen das Ende des Weges der Stärkekörnchen zu erfolgen, da sonst der Richtungswechsel zu schroff sein würde, sondern sie muß bereits vom Austritt der Flüssigkeit aus dem Rohre *f* an beginnen. Zu diesem Zwecke sind Einsätze *g h* angeordnet, welche ebenso wie der Hauptkörper *a* in einer Ebene angeordnete Überläufe *i k l* besitzen.

Verfahren zur Herstellung von in kaltem Wasser quellender Stärke von J. Kantorowicz (D. R. P. Nr. 157 896) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Stärke in Gegenwart eines Gemisches von Wasser und einem mit Wasser mischbaren Alkohol mit Ätzalkalien behandelt, darauf in bekannter Weise neutralisiert und abschleudert oder abpreßt. — Fein pulverisierte Stärke wird bei beliebiger Temperatur, am besten zwischen 10 und 30°, mit so viel Alkohol (Äthyl-, Methyl- oder einem anderen mit Wasser mischbaren Alkohol) von 50 bis 98 Proz.

verrührt, daß eine dünne milchige Flüssigkeit entsteht, in der man die Stärke durch Rühren schwimmend erhält. Zu dieser Mischung werden auf 100 k Stärke 40 k Natronlauge von 30° Bé. zugesetzt, wobei sich die Masse breiig verdickt. Nach etwa einer Stunde wird mit einer Säure, z. B. Essigsäure, neutralisiert, die Stärke von der alkoholischen Salzlösung abgepreßt oder abgeschleudert, getrocknet und schließlich gemahlen. Wenn dieses Produkt in die zehnfache Menge kalten Wassers eingerührt wird, so entsteht in ganz kurzer Zeit eine kleisterähnliche Quellung. (Vgl. J. 1904, 222.)

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 158 861) wird 1 k fein pulverisierter Kartoffelstärke bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 k Aceton verrührt, so daß eine dünne milchige Flüssigkeit entsteht, in der man die Stärke durch andauerndes Rühren suspendiert erhält. Zu dieser Mischung werden darauf 400 g Natronlauge von 30° Bé. zugesetzt, wobei sich die Masse breiig verdickt. Nach etwa einer Stunde wird mit Essigsäure neutralisiert, die Stärke durch Absaugen und Nachwaschen mit Aceton isoliert, getrocknet und schließlich gemahlen. Das so erhaltene Produkt löst sich in etwa der zehnfachen Menge Wasser zu einer kleisterähnlichen Verdickung.

Zur Herstellung von Kartoffelstärke werden nach R. Goldschmidt und J. Hasek (Österr. Pat. 19064) die gewaschenen Kartoffeln im geschälten oder ungeschälten Zustande in üblicher Weise mit oder ohne Wasserzusatz gerieben, das Reibsel mit Mineralsäuren (schweflige Säure) oder Alkalien (Natronlauge) behandelt, in einer mit entsprechenden Einlagen versehenen Centrifuge so geschleudert, daß im abgehenden Fruchtwasser keine Stärke enthalten bleibt. Der in der Centrifuge verbleibende feste Rückstand wird in üblicher Weise getrocknet und darauf durch Mahlen und Sichten aus demselben die Stärke gewonnen.

Die Herstellung von Reisstärke geschieht nach Société des produits amylacés durch folgende Behandlung: 1. Dem Tränken des Reises oder Reisbruches in einer oder mehreren Lösungen von schwefliger Säure; 2. dem Waschen des Kornes in mehreren reinen Waschwässern; 3. dem Mahlen in Gegenwart von reinem Wasser; 4. dem ersten Sieben; 5. dem Absetzenlassen und Reinigen der Stärke auf geneigten Ebenen; 6. dem Sammeln und Verdünnen des Stärkebreies mit Wasser; 7. der Elektrolyse der im Wasser verteilten Stärke; 8. dem zweiten Sieben; 9. dem zweiten Absetzenlassen und Reinigen der Stärke auf geneigten Ebenen; 10. dem Sammeln der Stärke, Verdünnen des Stärkebreies bis zu cremeartiger Konsistenz und dem Einbringen in geeignete Kasten; 11. dem Trocknen an der Luft bez. in den Trockenapparaten. — Bei der Ausführung der Elektrolyse kann sowohl Gleich- als auch Wechselstrom angewendet werden. Bei Anwendung von Gleichstrom wird die Stärke schnell auf der positiven Elektrode abgesetzt und unterbricht dadurch den Stromkreis. Es muß daher ein öfteres Umkehren der Stromrichtung stattfinden. Dieser Nachteil ist

bei Anwendung von Wechselstrom vermieden; bei Wechselstrom bleibt die Stromstärke konstant und es wird eine große Ersparnis an Elektrodenplatten erzielt, da dieselben sich weniger aufbrauchen als bei Gleichstrom. Die Stromstärke beträgt 50 bis 60 Ampere für 1 qm bei einer Spannung von etwa 5 Volt. Die Elektroden sind in einem Abstande von 10 mm aufgestellt und die Einwirkung der Elektrolyse dauert nur etwa 10 Minuten.

Die Stärkeausbeute bei verschiedenen Kartoffelsorten bespricht E. Parow (Z. Spirit. 1905, 47 u. 65) nach fünfjährigen Versuchen. Bei einem Versuche fanden sich von 100 T. Stärke 19 T. in der Pülpe, 61 T. als erstes Produkt, 12 T. als zweites Produkt, 8 T. als Schlamm.

Die niederen Acetylderivate der Stärke untersuchten C. F. Cross und E. J. Bevan (Chemzg. 1905, 527).

Lintners lösliche Stärke und die Bestimmung der diastatischen Kraft untersuchte J. S. Ford (Z. Spirit. 1905, 12). Viele der außergewöhnlichen Resultate, von verschiedenen Forschern, sind zurückzuführen auf einen Mangel in der Erkenntnis betr. den wichtigen Einfluß von Spuren Verunreinigungen im Laufe der Versuchsanstellung. Die diastatische Wirkung erreicht ihr Maximum in neutraler Lösung. Asparagin erhöht die Wirkung nicht, wenn nicht vorher eine Hemmung vorgelegen hat. Das gleiche gilt für die verschiedenen Salze, die die Wirkung angeblich begünstigen sollen. — Die schädigende Wirkung der Säuren hängt ab von ihrer Dissoziation, d. h. je größer der Gehalt an freien Wasserstoffionen, um so größer die Schädigung; gleichwohl ist es möglich, daß das Anion gewisser Säuren etwas von Einfluß sein kann. — Gereinigte lösliche Stärke oder Stärken verschiedenen Ursprungs geben gleiche Maltosebildung bei gleicher Diastasemenge unter den angeführten Umständen.

Die Rückbildung und die Zusammensetzung der Stärken verschiedener Herkunft untersuchten Maquenne und E. Roux (C. r. 140, 1259 u. 142, 95; Bull. chim. 1905, 788). Die natürliche Stärke ist ein Gemisch zweier Substanzen, die wesentlich voneinander verschieden sind. Die in der Hauptmenge vorkommende Substanz, die teils in Wasser von 100°, hauptsächlich in überhitztem Wasser löslich ist, ohne Kleister zu bilden, ist identisch mit der bereits unter dem Namen Amylocellulose bekannten Substanz; in gelöstem Zustande bläut sie sich mit Jod und wandelt sich mit Malzauszug bei niederen Temperaturen vollständig in Maltose um; im festen Zustand tritt sie mit beiden Reagentien in keine Wechselwirkung. — Der zweite Körper ist eine schleimige Substanz, die die Verfasser Amylopektin nennen, sie färbt sich mit Jod nicht blau, selbst nicht in flüssigem Zustand, und löst sich mit Malzauszug, ohne reduzierenden Zucker zu bilden. Auf ihre Anwesenheit in der natürlichen Stärke ist die Kleisterbildung mit heißem Wasser oder Alkalien zurückzuführen. — Die künstliche Stärke unterscheidet sich von der natürlichen nur durch das

Fehlen des Amylopektins. — Die Amylocellulose kann innerhalb gewisser Temperaturgrenzen und bei Gegenwart eines Wasserüberschusses in flüssiger oder fester Form bestehen. Man kann eine in die andere Form überführen durch Erhitzen des festen Produktes mit Wasser unter Druck, oder durch Abkühlen der konzentrierten Lösungen; letztere Veränderung macht die Rückbildung aus. — Das Amylopektin vermag die Rückbildung der Amylocellulose zu verzögern, sowohl im natürlichen Stärkekorn als auch im Kleister. Umgekehrt begünstigt jeder Einfluß, unter dem das Amylopektin in Lösung geht, die Rückbildung, d. h. die Fällung der Amylocellulose. — Die Wirkung der verflüssigenden Enzyme auf Stärkekleister erstreckt sich nur auf einen der Komponenten, auf das Amylopektin, sie muß daher von der der verzuckernden Enzyme scharf unterschieden werden, die nur auf die Amylocellulose wirken. (Vgl. Z. Spirit. 1905, 255.)

Einfluß des Verflüssigungszustandes der Stärke auf ihre Umwandlung durch verzuckernde Enzyme. Nach A. Fernbach und J. Wolff (C. r. 140, 1067 u. 1547) ist die enzymatische Koagulation der Stärke nur möglich, wenn sich die Stärke in einem ganz bestimmten Zustand der Verflüssigung befindet; dieser Zustand kann bewirkt werden entweder durch ein verflüssigendes Enzym oder künstlich.

Einwirkung von Säure, Dampfdruck und Zeit auf die Bildung von Dextrose und Dextrin auf die Inversion der Kartoffelstärke mittels Mineralsäuren. Der Abhandlung von E. Parow (Z. Spirit. 1905, 121) seien folgende Tabellen entnommen:

0,8 Proz. Säure, 1 Atmosphäre.

	nach 10 Min.	nach 20 Min.	nach 30 Min.	nach 60 Min.	nach 80 Min.
Farbe mit Jod . . .	blauviolett	rotviolett	rot	rot	gelb
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Extrakt der Lösung .	29,1	31,1	31,2	31,2	31,3
Dextrose der Lösung .	5,26	9,66	13,26	21,44	26,07
Dextrose im Extrakt .	16,02	31,06	42,5	68,72	83,30
Dextrin im Extrakt . .	83,98	68,94	57,5	31,28	16,70

0,8 Proz. Säure, 2 Atmosphären.

	sofort bei 2 Atm. entnommen	nach 5 Min.	nach 8 Min.	nach 30 Min.
Filtrationsrückstand der Lösung	einzelne Stärkekörner	keine Stärke	keine Stärke	keine Stärke
Farbe mit Jod . . .	blauviolett	rot	gelb	gelb
Extrakt der Lösung .	30,4 Proz.	31,0 Proz.	30,4 Proz.	30,8 Proz.
Dextrose der Lösung .	5,2 „	12,46 „	14,49 „	23,15 „
Dextrose im Extrakt .	17,11 „	40,2 „	47,66 „	75,16 „
Dextrin im Extrakt . .	82,89 „	59,8 „	52,32 „	24,84 „

1 Proz. Säure, 1 Atmosphäre.

	nach 10 Min.	nach 20 Min.	nach 30 Min.
Filtrationsrückstand der Lösung	vereinzelte Stärkekörner	keine Stärke	keine Stärke
Farbe mit Jod	violettrot	gelbrot	gelb
Extrakt der Lösung	30,1 Proz.	30,1 Proz.	30,5 Proz.
Dextrose der Lösung	8,71 „	14,22 „	19,58 „
Dextrose im Extrakt	28,94 „	47,24 „	64,2 „
Dextrin im Extrakt	71,06 „	52,76 „	35,8 „

Die Abbauprodukte der Stärke durch Hydrolyse mittels Salzsäure untersuchte A. Rössing (Chemzg. 1905, 868). Bei der Hydrolyse der Stärke mittels Salzsäure entsteht unter geeigneten Bedingungen eine von der gewöhnlichen Glykose verschiedene Modifikation, deren Vorhandensein sich analytisch durch die stärkere Verminderung ihres Reduktionsvermögens unter dem Einfluß von Barytwasser geltend macht. Diese Reduktionsverminderung wird hauptsächlich durch die Bildung organischer Säuren (Milchsäure u. a.) hervorgerufen und kann analytisch zur Bestimmung normaler Glykose neben Dextrin dienen. Neben anormaler Glykose entstehen unter dem Einfluß der Salzsäure unvergärbare Substanzen (Dextrine, Reversionsprodukte) von starkem Reduktionsvermögen und hygroskopischen Eigenschaften. — Die Verwendung solcher mit Salzsäure hergestellten Sirupe zur Darstellung fester Zuckerwaren ist zu unterlassen, weil sowohl die Glykose und die Dextrine, wie auch die bei der Fabrikation entstehenden Salze ($Ca(H_2PO_4)_2$, $CaCl_2$, NaCl) einen schädigenden Einfluß ausüben. Dieser wird hervorgerufen teils durch die hygroskopischen Eigenschaften vor oder nach dem Schmelzen, teils durch Inversion des Rohrzuckers, hauptsächlich infolge von Abspaltung freier Säure. — Es wurde Raffinade mit den angegebenen Stoffen im Verhältnis 3:2 und etwas Wasser zusammengeschmolzen, das Schmelzprodukt, sobald die übliche Temperatur von 140° erreicht war, auf eine Porzellanplatte ausgegossen und die Masse in quadratförmige Stücke von etwa 2 cm Seitenlänge zerschnitten. Der Befund war folgender:

Mischung.	Äußere Beschaffenheit des Schmelzproduktes.
Rohrzucker und Dextrin.	Bleibend hart und trocken.
Rohrzucker und normale Glykose.	„ „ „ „
Rohrzucker und anormale Glykose.	Anfangs hart, bald klebend.
Rohrzucker und selbst mit Salzsäure hergestelltem und mit Soda neutralisiertem Stärkezucker.	Zuerst hart, allmählich klebend und dann zerfließend.
Rohrzucker und gut kochender Sirup mit 0,13 Proz. $CaCl_2$.	Zerfließend.
Rohrzucker und Invertzuckersirup (20 Proz. Invertzucker im fert. Produkt).	Gleich sehr klebend und bald zerfließend.
Rohrzucker und Invertzuckersirup (etwa 7 Proz. Invertzucker im fertigen Produkt).	Anfangs recht gut, allmählich aber klebend.

Zerfließen der mit Stärkesirup gekochten Bonbons. Nach E. Parow (Z. Spirit. 1905, 88) ist ein Sirup mit nicht sehr voneinander verschiedenen Mengen von Dextrose und Dextrin für Bonbonfabrikation geeignet; ein in Alkohol unlösliches Dextrin ist nicht die Ursache des Feuchtwerdens der Bonbons, sondern scheint im Gegenteil sogar eine größere Haltbarkeit der Bonbons zu bewirken.

Gärverfahren zur Untersuchung der Stärkesirupe. Nach v. Raumer (Z. Unters. 1905, 705) vergären die Dextrine der Sirupe durch die Einwirkung der Hefe bei der Vergärung nicht nur zum Teil mit, sondern sie unterscheiden sich auch in ihren ursprünglichen Eigenschaften von den nach der Vergärung zurückbleibenden Dextrinen wesentlich, so daß aus den Dextrinen der Gärrückstände keinerlei Schlüsse auf die Eigenschaften der im Sirup ursprünglich vorhandenen Dextrine gezogen werden können. Bei der Berechnung muß ein Abzug von der ursprünglich gefundenen Glykose auf Kosten des Reduktionsvermögens, welches die Dextrine des Gärrückstandes zeigen, zu Irrtümern führen; es kann vielmehr nur das Reduktionsvermögen des direkt aus dem Sirup mittels Alkoholfällung isolierten Dextrins in Abzug gebracht werden; völlig genaue Ergebnisse werden hierdurch jedoch auch nicht erhalten, denn die vorhandenen Dextrine in zuckerhaltigen Lösungen lassen sich in verschiedener Konzentration und verschiedenen Mengenverhältnissen zu dem vorhandenen Zucker mit Preßhefe verschieden stark vergären. Bezüglich des Maltosegehaltes des reinen Sirups haben Versuche ergeben, daß auf Grund des Reduktionsvermögens und des Drehungsvermögens ein Maltosegehalt von mindestens 13 Proz. angenommen werden muß.

Stärkezuckergewinnung in Deutschland 1904/1905:

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Stärkezuckerfabriken	Stärkezucker in fester Form hk	Darunter kristallis. Stärkezucker, namentl. in Form von Broten, Platten u. dgl. hk	Stärkezuckersirup hk	Außerdem Zuckerfarben hk
Preußen.					
Prov. Brandenburg . .	9	36 305	—	136 431	27 619
„ Pommern . . .	2	9 426	—	34 477	742
„ Posen	5	2 722	—	67 869	2 320
„ Schlesien . . .	3	123	—	18 192	848
„ Sachsen . . .	3	393	329	33 254	3 161
Zusammen Preußen	22	48 969	329	290 223	34 690
Hessen u. Elsaß-Lothr.	2	3 329	—	3 824	—
Mecklenburg	2	701	—	30 223	—
zusammen im deutschen Zollgebiet 1904/1905	26	52 999	329	324 340	34 690
dagegen 1903/1904	28	75 051	791	469 461	35 618

Produktion der deutschen Stärkeindustrie in den Geschäftsjahren 1901/02, 1902/03 und 1903/04 nach Erhebungen vom Reichsamt des Innern:

A. Kartoffelstärke-Industrie.

1. Produktion der Kartoffelstärkefabriken.

	Durchschnittliche Menge hk	Jahresproduktion Wert Mk.
Grüne Kartoffelstärke	595 565	5 346 516
Trockene Kartoffelstärke	1 142 633	20 044 836
Schlammstärke	3 609	12 546
Stärkesirup	418 004	8 253 528
Stärkezucker	44 973	896 452
Dextrin und Stärkegummi	122 347	2 799 154
Couleur	13 267	377 978
Kartoffelgraupen und Kartoffelgries	1 754	47 016
2. Produktion der Fabriken, die Stärke weiter verarbeiten.		
Trockene Kartoffelstärke	41 996	771 322
Stärkesirup	136 903	2 865 016
Stärkezucker	47 991	1 052 186
Dextrin und Stärkegummi	154 140	3 659 173
Couleur	34 288	969 493
B. Weizenstärke- und Maisstärke-Industrie.		
Weizenstärke einschl. Kleber	156 971	5 339 349
Maisstärke	93 072	2 540 530
Stärkesirup	3 789	93 425
Stärkezucker	298	6 860
Dextrin und Stärkegummi	8 202	360 766
Andere Fabrikate	15 833	227 004
C. Reisstärke-Industrie.		
Reisstärke	224 041	

(Nachr. f. H. u. Ind. 1905 Nr. 118.)

Rübenzucker.

Das Mikroskop und die Rübenzucht bespricht H. Briem (Österr. Zucker. 1905, 503), — C. O. Townsend (Z. Zucker. 1905, 809) die Züchtung von einkeimigem Rübensamen.

Die Keimlingskrankheiten der Zuckerrüben untersuchten L. Hiltner und L. Peters (Z. Zucker. 1905, 165), — Vibrans (Blätt. Rübenb. 1905, 345) den Wurzelbrand der Zuckerrüben.

Die Krankheiten der Zuckerrübe in Böhmen bespricht H. Uzel (Z. Böhmen 29, 399 u. 501), — desgl. die Runkelfliege (Österr. Zucker. 1905, 120, — A. Stift (das. S. 9) die Krankheiten der Zuckerrübe, — M. Hollrung (Z. Zucker. 1905, 407) die Rübenblattminierfliege.

Düngungsversuche mit Kalkstickstoff für Zuckerrüben fielen nach F. Strohmer (Österr. Zucker. 1905, 661) günstig aus.

Rübendüngung. Nach H. Briem (Centr. Zucker. 1905, 936) wirkten am besten mäßige Gaben von Düngemitteln, die alle Nährstoffe der Rübe enthalten, hierbei ist auch einzig ein greifbarer Nutzen für den Rübenbauer nachzuweisen, ohne daß dabei die Fabrik zu Schaden kommt.

Kalidüngung der Samenrübe bespricht H. Briem (Österr. Zucker. 1905, 28), — Hollrung (D. Zucker. 1905, 218) das Düngen der Rübe mit Kainit, — K. Andrlik (Z. Böhmen 29, 261) die Rübendüngung.

Schoßrübe. Nach K. Andrlik und B. Mysik (Z. Böhmen 30, 61) kann das Gewicht der Wurzel der Schoßrübe größer und auch kleiner sein als bei normaler Rübe, desgleichen auch ihr Zuckergehalt. Die Wurzel der Schoßrübe ist jedoch ärmer an Kali, Phosphor- und Schwefelsäure, reicher an Kalk und Magnesia, ärmer an Stickstoff überhaupt und auch an Ammoniak- und Amid-Stickstoff, ferner an schädlichem Stickstoff; dieses Verhältnis ist natürlich auch das gleiche nach Umrechnung auf 100 T. Zucker und es muß daher eine Schoßrübe reinere Säfte ergeben als normale Rübe. Die Menge des Markes in der Wurzel überstieg jene bei normaler Rübe nur wenig.

Saftgewinnung. Rübenwaschvorrichtungen der Zuckerfabriken bespricht W. Daude (Z. Zucker. 1905, 177).

Schnitzelmesser für Rübenschneidmaschinen mit an der Unterseite als Cylinderfläche ausgebildetem Auflageschenkel von G. Hillebrand (D. R. P. Nr. 160 936).

Diffusionsbatterie mit ununterbrochener Fortbewegung des Gutes, insbesondere von Rübenschnitzeln, unter Wasserdruck von J. Hyros und A. Rak (D. R. P. Nr. 156 392) ist gekennzeichnet durch die in jedem Diffusionskörper hinter der Siebzone angebrachte Verengung bez. Schnitzelabschlußzone, welche den Abzug des Saftes durch das Sieb der vorhergehenden Zone bedingt (vgl. J. 1903, 228; 1904, 231).

Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus abgepreßten Rübenschnitzeln mit einem Saft von hohem Reinheitsgrade von H. R. Langen (D. R. P. Nr. 164 396) ist dadurch gekennzeichnet, daß die abgepreßten Schnitzel mit verdünntem Zuckersaft niederer Reinheit eingemaischt und dann einer weiteren Abpressung unterworfen werden. — Die gewöhnlichen und fast ganz ausgelaugten Schnitzel der gebräuchlichen Diffusionsarbeit eignen sich nicht für das Verfahren, da bekanntlich der Reinheitsgrad der Diffusionssäfte mit fortschreitender Auslaugung mehr und mehr sinkt. Sollen also Diffusionsschnitzel dem Verfahren unterworfen werden, so müssen diese einer derartig verkürzten Diffusionsarbeit entnommen werden, daß die Säfte in den teilweise entzuckerten Schnitzeln noch eine wesentlich höhere Reinheit aufweisen als der aufzubessernde Sirup. — Die Ausübung des Verfahrens wird dadurch erreicht, daß man den ausgepreßten Schnitzeln eine mit Wasser verdünnte Melasse oder eine andere Siruplösung zusetzt und hierauf die Schnitzel von neuem der Pressung unterwirft. Die Vermischung geschieht am

besten so, daß die Schnitzel mit der aufzubessernden Siruplösung vermaischt werden, wozu nur wenige Minuten erforderlich sind. Der jetzt gewonnene Preßsaft ist eine Mischung des reinen Saftes der Preßlinge und der angewendeten weniger reinen Lösungen, und eine ebensolche Mischung bleibt in den Preßlingen zurück. Das Verfahren kann beliebig oft wiederholt werden, indem die aufgebesserte Lösung weiter mit frischen Preßlingen behandelt wird, so daß schließlich eine Lösung von nahezu derselben Reinheit, wie sie in den Preßlingen vorhanden war, erhalten werden kann. — Vorteilhaft wird das Verfahren bei solchen Fabrikationsweisen angewendet, die zuckerreiche Preßlinge liefern, wie das Saftgewinnungsverfahren von Steffen. Wenn z. B. der gesamte Ablauf vom Erstprodukt, etwa 3 Proz. des Rübengewichtes, in dreifacher Verdünnung mit sämtlichen abgepreßten Schnitzeln vermischt wird, so steigt die Reinheit des Ablaufs von 73° auf 84°, und der Erfolg ist, daß bei gleichzeitiger Weiterverarbeitung mit dem gewonnenen reinen Rübensaft ganz ohne Nachprodukterzeugung gearbeitet werden kann.

Verfahren zur Gewinnung von Rübenzucker unter Vermeidung von Nachprodukten und unter Benutzung gerbstoffhaltiger Materialien als Reinigungsmittel von W. O. Luther (D. R. P. Nr. 162955) ist dadurch gekennzeichnet, daß die frischen Schnitzel in eine heiße gerbstoffhaltige Lösung, welche durch Reinigung des Ablaufes vom Erstprodukte mittels gerbstoffhaltiger Materialien im Überschusse und in der Hitze erhalten worden ist, eingetragen und in bekannter Weise gemaischt und abgepreßt werden, während der erhaltene Saft wie üblich auf Zucker weiter verarbeitet wird. — Man denke sich einen liegenden Cylinder, wie er bei dem Steffenschen Brühverfahren benutzt wird, schräg angeordnet, schneide die Rüben statt wie nach Steffen in heißen Rübenrohsaft in eine vorher in bekannter Weise mit gerbsäurehaltigen Stoffen (gebrauchte Lohe aus Gerbereien) gereinigte Ablauflösung von etwa 6 bis 8° Bx., versetze die entstandene Lösung wie üblich mit etwa 3,5 Proz. Ätzkalk vom Rübengewichte und behandle sie genau so wie üblich mit Kohlensäure und schwefliger Säure bis zum Einkochen zu Füllmasse. Die Reinigung des Ablaufes erfolgt in der Weise, daß man gebrauchte Gerberlohe in einem Behälter mit einer Ablauflösung von etwa 6 bis 8° Bx. heiß versetzt; die vorhandenen gerbsäurehaltigen Stoffe bewirken eine Entfärbung und die sonst aus tierischen Häuten aufgenommenen Stoffe der Lohe eine Ausfällung von Salzen, so daß ein graublauer, gummiartiger Niederschlag entsteht, der durch Filtration über Kies, Kork, Filz oder dgl. weggenommen wird und eine Erhöhung der Reinheit des Ablaufes bezweckt, bez. erreicht wird. In die gebildete Lösung werden die Zuckerrüben bei mindestens 85 bis 90° eingeschnitten, die Schnitzel in bekannter Weise mittels geeigneter Fördervorrichtung durch die Lösung hindurchgemaischt und dann abgepreßt und getrocknet. Man erhält dadurch ein sehr wertvolles, leicht und gut verdauliches Futtermittel, die Melassezuckerschnitzel. Der abgepreßte Saft geht zur Kalkstation.

Desinfektionsverfahren für die Diffusion von Rübenschnitzeln von F. v. Lewicki (D. R. P. Nr. 159 715) ist dadurch gekennzeichnet, daß die den frischen Schnitzeln in dem neugefüllten Diffuseur zugesetzte, eventuell in diesem Diffuseur erzeugte antiseptische Waschflüssigkeit jeweilig in den folgenden, frisch mit Schnitzeln gefüllten Diffuseur gedrückt wird, ohne die Batterie vor der Erschöpfung ihrer Desinfektionskraft endgültig zu verlassen, so daß die zur Desinfektion erforderliche Menge des Antiseptikums nur von Zeit zu Zeit ergänzt zu werden braucht. Arbeitet man z. B. mit einer Batterie von zwölf Gefäßen von je 20 hk Inhalt und hat nicht gerade zu schmutzige Rüben zu verarbeiten, so gibt man bei kalter Diffusionsarbeit und bei Verwendung von Carbolsäure bei der ersten Batterie 4 k des Desinfektionsmittels pro Diffuseur zu, später nur 0,4 k. Arbeitet man aber mit denselben Rüben sehr heiß, so setzt man im Anfang (also bei der ersten Batterie) nur 0,5 k des Desinfektionsmittels pro Diffuseur zu und vermindert den Zusatz schon bei der zweiten Batterie auf 50 g pro Diffuseur. Die Desinfektionsmittel können auch durch Einwirkung des elektrischen Stromes im Diffuseur selbst erzeugt werden, indem man beispielsweise den Diffuseur zur einen, eine oder mehrere eingehängte Platten zur anderen Elektrode macht und den elektrischen Strom durch die Füllung gehen läßt. Hierdurch wird, ohne daß eine Beimengung chemischer Mittel notwendig wäre, eine gewisse Menge Ozon erzeugt, welches die in dem Saft enthaltenen Keime tötet.

Die Saftgewinnung unter Anwendung von Formaldehyd untersuchte F. Strohmer (Österr. Zucker. 1905, 685). Eine Erhöhung der Ausbeute wurde durch den Zusatz von Formaldehyd bei der Diffusion nicht erzielt.

Die Verarbeitung gefrorener und wieder aufgetauter Rüben ist nach W. Gredinger (Österr. Zucker. 1905, 700) sehr lästig und verlustbringend.

Die Diffusionsarbeit unter Einführung von dünnem Osmosewasser in die Diffusionsbatterie bespricht K. Andrlik (Z. Böhmen 30, 16).

Saftgewinnung. Nach C. Steffen (Österr. Pat. Nr. 21 467) gelangen die von der Schneidmaschine oder ähnlichen Vorrichtung kommenden Schnitte beliebiger Form in ein mit Mischvorrichtung versehenes Gefäß. In dieses gelangt gleichzeitig ein mittels Kalorisator oder direkten Dampfes auf eine Temperatur zwischen 60° bis Siedepunkt (zweckmäßig 97° bis Siedepunkt) erhitzter, früher gewonnener Rübenrohsaft, und zwar etwa in der vier- bis fünffachen Menge des gleichzeitig mit dem heißen Safte in das Mischgefäß eingeführten Schnittequantums. Schnitte und Saft treten in den angegebenen Gewichtsverhältnissen ununterbrochen in das Mischgefäß ein, und zwar erstere direkt von der Schneidmaschine kommend, und werden an der Eintrittsstelle sofort zu einem dünnflüssigen Rohsaft-Schnittegemenge. Das so aus dem heißen Safte und kalten Schnitten entstehende Gemisch erreicht plötzlich bei der Vermischung einen vollkommenen Temperaturausgleich und zeigt

eine Temperatur von über 85°, wenn die fünffache Saftmenge bei 100° auf Schnitte von 10° Wärme einwirkt. Das Gemisch wird direkt aus dem Mischgefäße in den Diffuseur oder Auslaugeapparat geschwemmt, oder es werden die Schnitte mittels einer Hubschnecke, Schnitterechen oder ähnlicher Vorrichtung aus dem Mischgefäße in die Auslaugevorrichtung gefördert. — Wenn die in die Diffusionsvorrichtung mit oder ohne Wärmesaft eingeführten heißen Schnitte nur kurze Zeit (zweckmäßig nicht über 10 Minuten) einer teilweisen Entsaftung (bis nicht unter 2 Proz. Zuckergehalt in den Schnitten) durch das Auslaugeverfahren unterworfen werden, so werden sie hierauf mit der sie umgebenden Auslaugeflüssigkeit oder auch nach gänzlicher oder teilweiser Abtrennung derselben in eine Preßvorrichtung gleicher oder ähnlicher Konstruktion, wie solche zum Auspressen von Diffusionsschnitten brauchbar sind, gebracht, um hier abgepreßt zu werden. Der von den erhitzten Schnitten vor deren Auslaugung abgetrennte Wärmesaft wird gemeinsam mit dem aus der Auslaugebatterie durch Auslaugen der Schnitte gewonnene Rübenrohsaft neuerdings auf die angegebenen Temperaturen erhitzt und gelangt so wiederholt in gleicher Weise auf neue, in den Betrieb in das Mischgefäß eingeführte frische Schnitte zu gleichem Zwecke. Der durch das Auslaugen der erhitzten Schnitte in diesem Kreisvorgange als Überschuß sich anhäufende Rohsaft (welcher als Wärmeträger wiederholt auf frische Schnitte wirkte) wird zur Zuckergewinnung ausgeschaltet (vgl. J. 1904, 236).

Über Diffusionsversuche des Instituts für Zuckerindustrie berichtet A. Herzfeld (Z. Zucker. 1905, 835). Dieselben ergaben, daß es für die Ausführung eines Brühverfahrens, wie es Steffen vorgeschlagen hat, durchaus nicht erforderlich, ja vielleicht nicht einmal immer zweckmäßig ist, die vorgeschlagene hohe Anwärmung des Brühsaftes sowie das kurze Brühen bei einer Temperatur von über 80° vorzunehmen. Auf Grund des vorliegenden Versuchs in Verbindung mit älteren Diffusionsversuchen kann man sogar reinere Säfte von eben so guter Preßbarkeit erhalten, wenn man die Temperatur des Preßsaftes nur bis zu derjenigen der Gerinnung des Eiweiß und damit der Zusammenballung des protoplasmatischen Zellinhalts steigert, also nicht höher als bis etwa 75°, dafür aber die Zeitdauer des Brühens entsprechend verlängert. — Wenn man überhaupt dazu übergehen will, sämtliche Schnitzelpreßwässer in die Batterie zurückzunehmen, sind auf Grund der bisherigen Diffusionsversuche folgende Bedingungen zu beachten: 1. Herstellung scharfer, bei der Pressung möglichst wenig feine Pülpe ergebender Schnitzel, welche gute, feste Beschaffenheit haben müssen und deshalb auf der Batterie nicht überhitzt werden dürfen. 2. So schwache Auslaugung, wie sie unter den wirtschaftlichen Bedingungen zulässig ist, deren Grad also abhängig zu machen ist von der Verwertung des Zuckers der Fabrikprodukte im Vergleich zum Schnitzelfutter. 3. So schwache Pressung als ohne wesentliche Verteuerung des Trockenprozesses zulässig erscheint, da, je stärker die Pressung ist, desto mehr

von Pektin- und Eiweißsubstanzen, welche nur zum Teil bei der Kalkscheidung fällbar sind, in das Preßwasser gelangen. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß die Scheiblersche sogenannte Metapektinsäure ein lösliches Kalksalz gibt, bei der Scheidung also nicht ausfällt; je schärfer man die Schnitzel preßt, desto mehr Metapektinsäure wird in den Saft gehen. — Beachtet man diese Bedingungen, so kann man auf der verkürzten Batterie auch Zuckerschnitzel von ebenso hohem Gehalt an Trockensubstanz, bei gleicher Zuckermenge im Saft, gewinnen, als wie bei Benutzung eines besonderen Brühtroges.

Diffusion oder Preßverfahren. Nach Pfeiffer (Z. Zucker. 1905, 319) können unbestimmbare Verluste an Zucker bei beiden Verfahren vermieden werden; der eingeführte Zucker kann bei dem Diffusionsverfahren in beliebiger Höhe in Kristallform gewonnen werden, bei dem Steffenschen Verfahren dagegen nur bis zu einer gewissen Grenze; diese Grenze liegt zu hoch, um bei lohnenden Zuckerpreisen das Verfahren zu einem gewinnbringenden zu gestalten. Die Verluste an Trockensubstanz beim heutigen Diffusionsverfahren betragen im ungünstigsten Falle 0,2 Proz. auf Rüben, beim Steffenschen Verfahren fallen diese Verluste fort. Nach allen Tatsachen ist das heutige Diffusionsverfahren einem jeden anderen Saftgewinnungsverfahren weit überlegen.

Zuckerverluste bei der Diffusionsarbeit. Versuche des Instituts für Zuckerindustrie ergaben nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1905, 337), daß in den Fällen, wo der eingeführte Zucker durch Anwendung von Untersuchungsmethoden ermittelt wird, welche nicht den vollen Zuckergehalt der Rüben angeben, unbestimmbare Verluste auf der Batterie in solcher Höhe, wie sie von den Anhängern des Brühsaftverfahrens als unvermeidlich mit der Diffusionsarbeit verbunden hingestellt werden, nicht auftreten.

Diffusionsverluste. Nach Th. Fasol (Österr. Zucker. 1905, 510) finden bei normalem Betriebe keine nachweisbaren Verluste statt.

Unbestimmbare Verluste in der Diffusion. P. Herrmann und M. Gonnermann (Centr. Zucker. 1905, 146, 186, 493 u. 553) sind verschiedener Ansicht.

Gonnermann (Z. Zucker. 1905, 286). Eine Einwirkung von Enzymen und Oxydasen der Rüben ist unter den obwaltenden Betriebsverhältnissen, Zuckerverluste herbeizuführen, durchaus ausgeschlossen.

Verluste bei der Diffusion. Wird nach H. Pellet (Bull. Assoc. 1905, 993) die Zuckerbestimmung in den frischen Schnitten mit großer Sorgfalt durchgeführt und auch das Gewicht der zur Verarbeitung gelangenden Rübe genau festgestellt, so betragen die Verluste auf der Diffusion bloß ungefähr 0,01 bis 0,02 Proz. (vgl. Sucr. ind. 60, 359). Versuche von Saillard (J. sucre 46, 13) ergaben, daß diese Verluste 0,06 bis 0,09 Proz. der Rübe höchstens betragen, also in Wirklichkeit

gleich null sind. — Nach J. B. Münz (D. Zucker. 1905, 738) konnten unbestimmbare Verluste bei der Diffusion nachgewiesen werden.

Schnitzelpresse, deren Preßspindel mit einzelnen Preßflügeln oder Schneckengängen und einer Vorrichtung zur Verhinderung der Auflockerung der ausgepreßten Schnitzel versehen ist, von A. W. Mackensen (D. R. P. Nr. 158 614), ist dadurch gekennzeichnet, daß wagerechte oder annähernd wagerechte Flügel, welche das Hochtreten und Auflockern der Schnitzel hinter den Preßgliedern verhindern, an den Preßgliedern oder aber an der Preßspindel derart angeordnet sind, daß nur die zwischen den einzelnen Preßgliedern befindlichen senkrechten Räume abgedeckt sind.

Schnitzelpresse mit cylindrischer vollgängiger Schnecke auf cylindrischer Spindel von A. Eitner (D. R. P. Nr. 157 907) ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines mit glatten Siebwandungen ausgestatteten, nach unten sich verjüngenden Preßraumes zwischen Schnecke und Preßmundstück. — Schnitzelpresse von W. Bock (D. R. P. Nr. 164 539).

Das Pressen der Schnitzel vor der Trocknung bespricht Pini (Z. Zucker. 1905, 681). — Nach Herzfeld soll man etwa eben so viel Zucker in den gepreßten Schnitzeln festhalten, als man bei Auslaugung auf 0,5 bis 0,6 Proz. Zucker in der Batterie in den nassen Schnitzeln läßt. Wenn man nur auf 2 bis 3 Proz. Zucker auslaugt, und preßt mit nicht zu starkem Druck, so kommt man zu Schnitzeln, die auf Rüben berechnet nur 0,5 bis 0,6 Proz. Zucker enthalten. Wenn man dann nicht zu stark preßt, so erhält man Preßwasser, das sich wahrscheinlich der Batterie zuführen läßt ohne weitere Schädigung. Sobald aber bei weiterer Auslaugung die Zeitdauer der Einwirkung der hohen Temperatur eine längere gewesen ist, gehen infolgedessen mehr Pektinsubstanzen in das Preßwasser über und die Säfte lassen sich nicht scheiden, wenn man die Wässer zurückführt.

Bei Trockenöfen für Rübenschnitzel, Rübenblätter, Kartoffeln u. dgl. ist eine Anordnung von C. Wegener (D. R. P. Nr. 159 798) dadurch gekennzeichnet, daß die das Trockengut führende Förderschnecke verschiedene Steigung aufweist und der diese Schnecke aufnehmende Ofenraum in Richtung der Bewegung des Trockengutes sich verjüngt.

Der Gehalt an Trockensubstanz im Preßwasser ist nach M. Heinze (Centr. Zucker. 1905, 661) abhängig: 1. von dem Gehalt der Rüben an Schmutz, 2. von der Zusammensetzung und Struktur der Rübe, 3. von der Form und Beschaffenheit der Schnitzel, 4. von der Temperatur, welcher die Schnitzel während der Diffusion ausgesetzt sind, 5. von der Temperatur, mit welcher die Schnitzel in die Presse gelangen, 6. von der Auslaugung, 7. von der Konstruktion der Pressen und 8. von dem Grade der Abpressung. Am wesentlichsten wirkt wohl der Grad der Abpressung bestimmend auf die Höhe des Trockensubstanzgehaltes im Preßwasser ein. Die Trockensubstanz des Preßwassers besteht aus

der mechanisch auffangbaren Trockensubstanz, Pülpe, aus der gelösten Trockensubstanz und aus der feinen, durch die Siebe durchgegangenen Trockensubstanz. Durch Pülpefänger kann man sich wohl vor Verlusten an Trockensubstanz schützen und wenn man derartig gereinigtes Preßwasser wieder in den Betrieb zurückführt, so kann man bei der Diffusion fast ohne Trockensubstanzverlust arbeiten. Es dürfen jedoch aus Gründen des glatten Betriebes die Sieblöcher des Pülpenfängers nicht allzu klein sein, wodurch allerdings wieder etwas Pülpe verloren geht. — Ob die Ersparnis, welche durch die Trocknung bei höherer Abpressung erzielt wird, so groß sein wird, daß sie den Mehrverbrauch an Kraft in der Preßstation und an Schmiermaterial deckt, ist fraglich; außerdem kommt noch hinzu, daß die Schnitzel durch höheres Abpressen an Nährwert verlieren müssen. Bei stärkerer Abpressung hat man ferner größere und unreinere Mengen Preßwasser zu bewältigen, und ob man das Preßwasser in den Betrieb zurückführt oder als Abfallwasser fortführt, so bleibt diese Erhöhung der Mengen doch nicht vorteilhaft.

Saftreinigung. Zum Reinigen von Diffusionssaft wird dieser nach Siemens & Halske (Franz. Pat. 333 348) in einen porösen Toncylinder geleitet, der sich in einem bedeutend größeren Wasserbehälter befindet. In das Wasser dieses Cylinders taucht die aus geeignetem Material gefertigte Elektrode. Der positive Pol einer Elektrizitätsquelle taucht in den Saft. Dieser Pol wird von einer aus Metall oder Kohle gefertigten Elektrode gebildet. Diese Elektrode ist mit einer Papier- oder Pergamenthülle umgeben, welche eine geringe Menge Kalkmilch enthalten kann. Schließt man den elektrischen Strom, so tritt zunächst Wasser in den Kathodenbehälter, darauf folgen die Kation bildenden Basen, während die einfach in dem Saft befindlichen Säuren und diejenigen, welche durch den elektrischen Strom frei werden, gegen die Anode hin wandern und dort von den Basen bez. von der Elektrode selbst gebunden werden. Es findet somit eine Reinigung der sich allmählich erhitzenden Säfte statt. Infolge der Erhitzung gerinnen die Eiweißstoffe und setzen sich ab, der so gereinigte Saft ist dann für weitere Behandlung geeignet. Die zur Ausscheidung der Eiweißstoffe erforderliche Wärme kann auch durch eine besondere Heizquelle geliefert werden. Mittels dieser Arbeitsweise soll die bisher gebräuchliche Saftreinigung und Saturation überflüssig sein.

Reinigen von Zucker. Das Verfahren der Federal Refining Comp. (D. R. P. Nr. 157 376) besteht im wesentlichen darin, daß man Zucker oder Zuckerlösungen mit einer Flüssigkeit behandelt, welche durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Harze, Harzöle, ätherische Öle, Fette, fette Öle und Fettsäuren entsteht, wobei man Sorge trägt, daß in der Reinigungsflüssigkeit keine freie Schwefelsäure enthalten ist, um deren schädliche Wirkungen auf Zucker zu vermeiden. Die auf diese Weise entstandenen sulfonierten Verbindungen besitzen eine große Verwandtschaft für die gewöhnlich den Zucker als Verunreinigungen begleitenden Salze, den Invertzucker und den Karamel. Nach der

Behandlung wird der Zucker von der sulfonierten Reinigungsflüssigkeit, welche die genannten Verunreinigungen in Lösungen enthält, auf geeignete Weise getrennt. — Im allgemeinen werden diese Reinigungsflüssigkeiten etwa so dargestellt, daß man konzentrierte Schwefelsäure von 1,835 spez. Gewichte (66° B.) oder ein Gemisch von Schwefelsäure mit anderen Säuren, wie Phosphorsäure oder Salpetersäure, mit einem oder mehreren der nachfolgenden Stoffe mischt: z. B. harzartige Körper, Fette, fette Öle, Fettsäuren, ätherische Öle u. s. w. Die Schwefelsäure wird diesen Stoffen ganz allmählich hinzugefügt, wobei man während des Mischens von Schwefelsäure und Harz, Fett o. dgl. eine niedrige Temperatur aufrecht erhält. Nach dem Säurezusatze wird das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen. Der Überschuß von Säure wird sodann entfernt oder neutralisiert, und zwar geschieht dies in der üblichen Weise durch Waschen mit Wasser oder Neutralisation mit Alkali.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 157 377 setzt man zu der Zuckerlösung je nach Bedarf größere oder geringere Mengen der Reinigungsflüssigkeit hinzu und läßt die Masse nach tüchtigem Umrühren absetzen. Die spezifisch leichtere Reinigungsflüssigkeit schwimmt an der Oberfläche, während sich die gereinigte Zuckerlösung am Boden absetzt. Eine oberflächliche Trennung der verschiedenen Flüssigkeitsmassen kann zuerst durch Dekantieren erfolgen. Behufs endgültiger Trennung der Reinigungsflüssigkeit von der Zuckerlösung führt man dem Gemische von Zuckerlösung und sulfonierter Reinigungsflüssigkeit Walkerde (weißen Bolus) o. dgl. hinzu und rührt die Masse tüchtig durch. Die Wirkung der Walkerde besteht darin, sich mit der die Verunreinigungen des Zuckers in Lösung enthaltenden Reinigungsflüssigkeit zu verbinden, so daß diese fest wird und nicht durch ein Filter hindurchgeht. Wenn man also nach tüchtigem Umrühren des Gemisches von Zuckerlösung und Reinigungsflüssigkeit mit Walkerde die Masse filtriert, so befindet sich die gereinigte Zuckerlösung im Filtrat, wogegen auf dem Filter die Reinigungsflüssigkeit zusammen mit der Walkerde zurückbleibt. Als Ersatz für die Walkerde kann man auch feinen Sand, Kieselgur, Ton, Kreide, Sägemehl, Holzstoff, Papierstoff oder Gemische dieser Stoffe benutzen.

Gallertbildungen in den Säften der Zuckerfabriken untersuchte A. Maassen (Arb. Ges. biologisch. Abt. 1905, Hft. 1). Er beschreibt ein Bakterium, welches in hervorragendem Maße die Eigenschaft hat Gallertmassen zu erzeugen. Dasselbe, Semiclostridium commune genannt, ist ein bewegliches Stäbchen, dessen Länge bei den verschiedenen Lebensbedingungen zwischen 2,0 μ und 5,0 μ schwankt, ja frisch gekeimt 12,0 μ erreicht; die Breite beträgt ungefähr 0,75 μ. Es wächst bei einer Temperatur zwischen 18° bis 55°, während sein Temperaturoptimum ungefähr bei 45° liegt. Der Bacillus ist also zu den fakultativ thermophilen Organismen zu zählen. Die Tätigkeit der gallertbildenden Bacillen wird immer dann einsetzen, wenn die für ihre Entwickelung günstigen Temperaturen, die zwischen 30 und 50° liegen, gegeben sind. Hieraus folgt, daß die durch die Erhitzung von den vege-

tativen Bakterienformen befreiten, aber noch stark sporenhaltigen Vorprodukte nicht auf Temperaturen unter 60° abkühlen dürfen. Da dies in einem geregelten Betriebe, wo Unterbrechungen und Betriebsstörungen nicht vorkommen, erzielt werden kann, so werden hier auch unter solchen Bedingungen die gallertbildenden Bacillen ebensowenig wie der Streptococcus mesenterioides Gelegenheit haben, ihre schädigende Tätigkeit zu entfalten.

H. Claassen (Centr. Zucker. 1905, 937) und M. Gonnermann (das. S. 1044) machen Bemerkungen dazu.

Der Wärmeverlust bei der Scheidung schwankt nach P. Herrmann (Centr. Zucker. 1905, 987), in Dampf-Verbrauch ausgedrückt, von 1,12 bis 2,10 Proz. Dampf auf 100 k Rüben, bei einem tatsächlichen Verbrauch von 2 Proz. Kalk in der Trockenscheidung und bei einem Gehalt des Saturationsgases zwischen 25 bis 30 Proz. Er ist um so höher, je höher die Temperatur des in die Saturation tretenden Scheidesaftes ist, weil das Volumen des abziehenden Gases und die Menge des darin enthaltenen Dampfes mit der Temperatur stark zunimmt. Der Einfluß der anderen, die Menge des abziehenden Gases und Dampfes nach der Theorie stark beeinflussenden Verhältnisse, nämlich der Gehalt des Saturationsgases an CO_2 und die Menge des aussaturierten Kalkes ist aus diesen Beobachtungen nicht zu erkennen, vermutlich weil hier ein anderer, unberechenbarer Faktor auftritt. Dies ist die wechselnde Beschaffenheit der Säfte und der in ihnen enthaltenen Nichtzuckerstoffe, welche den Verbrauch an Saturationsgas und die Wärmeentwickelung beim eigentlichen Saturationsvorgange so stark beeinflussen, daß die Wirkung der übrigen Faktoren verdeckt wird.

Die Farbstoffbildung in Zuckersäften erklärt J. Krutwig (Sucr. belg. 1905, 76) durch Colloide und Lichtbrechung.

Die Entfärbung der Säfte bespricht Herzfeld (Z. Zucker. 1905, 278). Darnach ist es zweifelhaft, ob man wirklich mit der schwefligen Säure Erfolg hat, ob man damit nicht mehr schadet als nützt, denn die grauen Zucker überwiegen ganz entschieden unter den Zuckern, die geschwefelt und sauer sind. Die Zucker, welche keine schweflige Säure enthalten, auch selbst wenn sie sauer sind, sind im allgemeinen weniger grau als die, welche geschwefelt oder vielmehr schwefligsauer behandelt sind.

Einfluß der Wärme auf die Saturationssäfte. Nach Kozarzewski (Centr. Zucker. 1905, 326) ist jeder Kalkzusatz nach der 1. Saturation zwecklos, wenn hierauf kein dauerndes Kochen stattfindet, da im Gegenfalle eine dauernde Sättigung durch Kohlensäure erforderlich ist und sich doppelkohlensaure Salze bilden. Der Kalkzusatz ist überflüssig, da die Saturation allein nicht genügt. Man muß die Säfte kochen und nicht nur anwärmen. — Das Kochen der Säfte mit Kalk vor der Saturation entfernt die basischen, ursprünglichen Nichtzuckerstoffe, das Kochen nach der Saturation entfernt die Kohlensäure aus den gebildeten doppelkohlensauren Salzen und den in Gegenwart

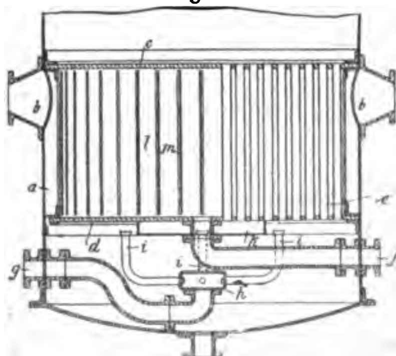
von Bicarbonaten aufgelösten Kalk. Es genügt, die Säfte nur einmal mit dem nach der 1. Saturation in der Menge von 0,5 Proz. hinzugesetzten Kalk aufzukochen. Die zweite und die dritte Saturation sind insofern wünschenswert, als die ziemlich komplizierte Arbeit auf zwei Stationen verteilt wird und die Möglichkeit einer leichteren Kontrolle vorhanden ist.

Die Saftreinigung nach dem Verfahren von Funk bewährt sich nach H. Forstreuter (D. Zucker. 1805, 1417). Der Rohsaft wird auf 85 bis 90° angewärmt, der Scheidestation zugeführt und hier 5 Minuten lang mit einem Zusatz von 0,05 bis höchstens 0,1 Proz. Kieselgur, auf Rüben bezogen, gerührt. Hierauf wird bis 1 Proz. Kalk, in Form von Trockenkalk oder Kalkmilch, zugesetzt und weitere 10 bis 15 Minuten gerührt. — Nach dieser Behandlung wird der Saft in die Saturationspfanne geleitet und hier, wie üblich, mittels Kohlensäure auf etwa 0,10 Kalkalkalität saturiert. Die Saturation kann auch bis zu einer Alkalität von 0,08 bis 0,07 CaO herabgeführt werden, falls diese Arbeitsweise in einem Betriebe bisher üblich war. Der saturierte Saft wird durch die Schlammpresse gedrückt, und der erhaltene blanke Saft in der allgemein üblichen Weise weiter bearbeitet.

Zur Reinigung von Zuckersäften empfiehlt O. Bismer (Österr. Zucker. 1905, 517) unterchlorige Säure. Der Sauerstoff, wie er aus der Anwendung kleiner, nach dem organischen Nichtzuckergehalte der Säfte berechneten Mengen unterchloriger Säure oder deren Salze entsteht, bedeutet unter Einhaltung gewisser Umstände, die teils durch die unreinen Säfte selbst gegeben sind, teils in der Benutzung niederer Temperaturen und alkalischer Säfte liegen, für das weitere Verkochen und die Kristallisation der so behandelten Lösungen einen Vorteil, der in der Beseitigung organischer Melassebildner, in der Zerstörung mißfärbender Stoffe und in der schwach aussalzenden Wirkung des dabei gebildeten Calciumchlorids seine hauptsächlichsten Gründe hat.

Verdampfung. Stehender Verdampfapparat. Nach A. Guder (D. R. P. Nr. 160 670) wird aus der zwischen den Böden *c* und *d* (Fig. 6) befindlichen Heizkammer das abgekühlte und kondensierte Heizmittel durch eine Leitung *f* nach außen abgeführt. Die Zuführung der Flüssigkeit erfolgt durch ein Rohr *g*, welches gleich dem Rohre *f* den Mantel *a* unterhalb der Siederohre *e* durchsetzt. Dieses Rohr *g* endigt in einem Verteiler *h* mit aufwärts gerichteten Austrittsstutzen *i*, welche außerhalb der inneren Rohrgruppen liegen. — Um den Übertritt der aus dem Stutzen *i*

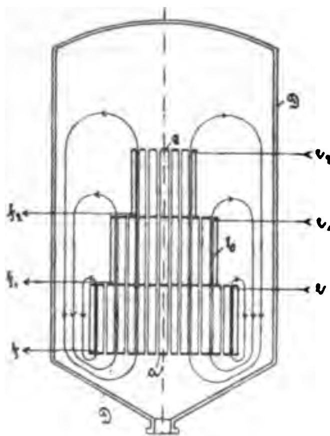
Fig. 6.



ausströmenden Flüssigkeit nach den mittleren Rohrgruppen zu verhindern, ist am Boden *d* ein Stau- und Leitring *k* angeordnet, welcher die mittlere Rohrgruppe von der äußeren trennt und dessen unterer Rand nicht höher liegt als die Mündung der Stutzen *i*. Zur besseren Verteilung des Dampfes ist ein zweiter innerer Mantel *l* angebracht, welcher senkrechte Schlitze *m* für den Durchtritt des Dampfes besitzt und die Siederohrgruppen umgibt. Der Dampf tritt an zwei gegenüberliegenden Stellen zwischen die Mäntel *a* und *l* und wird durch die Schlitze im Mantel *l* verteilt.

Verdampfapparat mit cylindrischen, etagenförmig zu einem Heizsystem derart vereinigten Heizkörpern, daß die senkrechten Heizrohre der einzelnen Heizkörper in gegenseitiger Verlängerung zueinander angeordnet sind, von S. Duffner (D. R. P. Nr. 163 444), ist dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Heizkörper mit stufenweise ab- oder zunehmendem oder auch anderweitig verschiedenem Durchmesser so übereinander liegen, daß zwischen dem Heizkörper und der Gefäßwandung ein für die ungehinderte Abwärtsbewegung der circulierenden Masse vollkommen hinreichender Raum verbleibt. — So zeigt (Fig. 7) eine geschlossene, terrassenförmige Anordnung mehrerer cylindrischer, aus senkrechten Rohren bestehender Heizkörper *a*, *b*, *c*, deren Rohre alle genau senkrecht übereinander liegen, so daß die Füllmasse durch die beim Verdampfen sich bildenden Gasblasen ungehindert in glatter senkrechter Richtung in die Höhe getrieben wird und infolge ihrer Schwere in dem gebildeten ringförmigen freien Raum zwischen den Heizkörpern und der Gefäßwandung *D* nach unten fallen kann. Die Buchstaben e, e_1, e_2 zeigen die Dampfzufuhrstellen, die Buchstaben f, f_1, f_2 die Kondenswasserabflußstellen an.

Fig. 7.



Verdampfapparat. Die Hallesche Maschinenfabrik und Eisengießerei (D. R. P. Nr. 163 445) ändert das Pat. 147 916 dahin, daß die Ringstücke der Heizkörper je in zwei oder mehrere übereinander liegende Stücke getrennt sind, durch deren Zwischenräume hindurch die Lösung oder Masse treten kann, wenn der Flüssigkeitsstand den höchsten Rand der Ringe eines Heizkörpers noch nicht erreicht hat. Der oberste Heizkörper ist mit den Ringen *c* und *d* (Fig. 8), der zweite mit den Ringen *e* und *f* u. s. w. ausgerüstet. Um auch bei einer Füllung über der höchsten Heizfläche eine Führung der von den Heizflächen aufsteigenden Lösung oder Masse möglichst hoch hinauf zu erreichen, werden über dem obersten Heizkörper Ringstücke *a b* mit zweckmäßigen

Zwischenräumen angebracht. Der aufsteigende Strom gelangt dann bis an die jeweilige Oberfläche der Flüssigkeit, bevor er in den nicht über Heizflächen liegenden, durch die Ringe abgetrennten Raum übertritt, um nach unten umzukehren.

Vakuumkocher von A. Neumann (D. R. P. Nr. 156 022 u. 159 217) ist dadurch gekennzeichnet, daß der über dem teleskopartig ausziehbaren Umlaufrohr *g* (Fig. 9) angeordnete trichterförmige Aufsatz *p* ohne Zwischenraum mit dem obersten Teile *h* des Umlaufrohres ver-

Fig. 8.

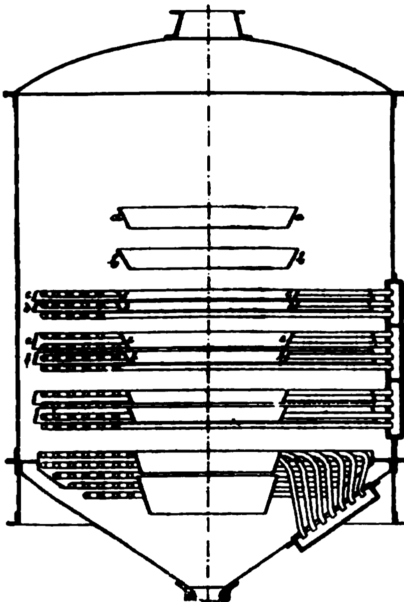
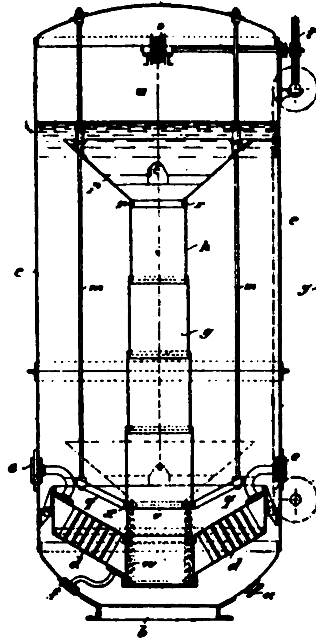


Fig. 9.



bunden ist, und daß der im Anfang des Vorkochens zwischen Aufsatz und Umlaufrohr erwünschte freie Raum durch vollständiges Hochziehen des Trichters nebst dem sich dabei ausziehenden Umlaufrohr über den obersten Rand der Heizvorrichtung hinaus gebildet wird.

Die Einwirkung von Metallen auf Zuckerlösungen ist nach R. Vondracek (Z. Böhmen 29, 447) verschieden. Platinschwarz veranlaßt Oxydation der Saccharose.

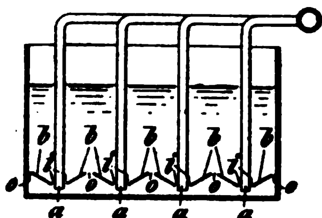
Die Verwendung von Natriumbisulfat zum Reinigen der Verdampfapparate hat nach E. Kettler (D. Zucker. 1905, 1798) mit Vorsicht zu geschehen.

Zwischenfiltration durch Knochenkohle oder Koks empfiehlt L. Kuntze (Z. Zucker. 1905, 625).

Den Einfluß des Stickstoffs auf die Reinheit der Dicksäfte untersuchten K. Andrlik und J. Urban (Z. Böhmen 29, 519). Es entspricht die Abnahme des Reinheitsquotienten um 0,12 der Anwesenheit von etwa 0,01 T. schädlichen Stickstoffes auf 100 T. Zucker. Auf 1 Teil schädlichen Stickstoffes entfielen 15,1 bis 17,7, im Durchschnitt 16,1 T. Nichtzucker.

Zuckergewinnung. Luftrührvorrichtung für Zuckermaischen von P. Ehrhardt (D. R. P. Nr. 161 937). Neben jeder Rohrmündung *a* (Fig. 10) erhebt sich zu beiden Seiten je eine schräg ansteigende Platte *b*, deren unteres Ende etwas höher liegt als die Rohrmündung und die zwischen sich und dem Rohre einen Zwischenraum *i* freiläßt. An den oberen Enden lassen je zwei benachbarte Platten einen Abstand *o* zwischeneinander frei. Die aus den Rohrmündungen *a* entweichenden Luftblasen steigen dann nicht ausschließlich am Rohr selbst in die Höhe, sondern sie teilen sich so, daß nur ein Teil durch die Öffnungen *i* unmittelbar nach oben gelangt, ein anderer Teil aber unter die schräge Fläche *b* tritt und so zu der Öffnung *o* geführt wird. Auf diese Weise wird verhütet, daß unter den Platten *b* sich feste Ablagerungen bilden, und anderseits wird auch oberhalb dieser Platten die Luft in der Flüssigkeit besser verteilt.

Fig. 10.

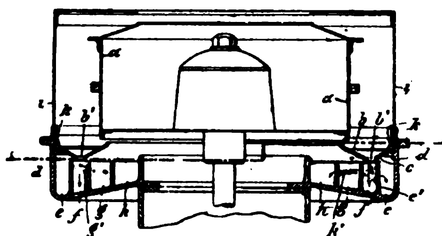


Verfahren zur Verdrängung des Grünsirups und der Decksirupe bei der Herstellung von Platten, Streifen oder Blöcken aus Zuckerfüllmasse mittels Nutschens von J. Krivanek (D. R. P. Nr. 159 742) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Grünsirup und die Decksirupe jeweilig durch angefeuchtete Luft mittels Nutschens aus der Zuckermasse verdrängt werden, ehe mit der Zugabe besserer Deckmittel begonnen oder fortgefahren wird, zu dem Zwecke, eine Kristallisation des Grünsirups und der Decksirupe innerhalb der Zuckermasse während des Nutschens zu verhindern.

Ablauftrennvorrichtung an Schleudermaschinen für Sirupe und andere Flüssigkeiten mit der Zahl der Abläufe entsprechenden Ablaufrinnen von Fesca & Cp. (D. R. P. Nr. 158 275) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine unterhalb der Schleudertrommel angeordnete, aus aneinander gereihten Trichtern zusammengesetzte Auffangrinne oberhalb nebeneinander angeordneter, zu den eigentlichen Ablaufrinnen führender Verteilungsrinnen so frei drehbar gelagert ist, daß der Ablauf bei einer Drehung der Auffangrinne um eine Trichterleitung oder deren Vielfaches stets in dieselbe Ablaufrinne, bei entsprechenden Teildrehungen aber in andere Ablaufrinnen gelangt. Unterhalb der Schleudertrommel *a* (Fig. 11) ist die durch eine Aneinanderreihung einer größeren Anzahl von Trichtern *b* gebildete Fangschale *c* angeordnet. Sie ruht bei dem dar-

gestellten Ausführungsbeispiel lose drehbar auf einem vorspringenden Flantsch *d* des festen Unterteiles der Schleuder, welcher auch die vier zur Ableitung der verschiedenen Siruparten dienenden Kanäle *e f g h* enthält. Sie kann auch auf Rollen geführt werden. Der unter den Auslauföffnungen der Fangschale liegende Kanal, und zwar bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel der Kanal *f*, wird oben durch Ableitrinnen e^1, g^1 und h^1 abgedeckt, welche zu den drei übrigen Kanälen führen, während der Zutritt zu ihm selbst durch die Öffnungen f^1 ermöglicht ist.

Fig. 11.



Verfahren zum Trennen der Abläufe nach ihrer Beschaffenheit innerhalb der Schleuder von W. Gantenberg (D. R. P. Nr. 157 926) ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine zwischen der eigentlichen Schleudertrommel und dem Trommelmantel vorgesehene zweite Siebtrommel zeitweise sich mit der eigentlichen Schleudertrommel mitdrehen läßt, so daß die von der inneren Siebtrommel abgeschleuderten Abläufe durch die äußere Siebtrommel hindurchtreten, während bei stillstehender äußerer Siebtrommel die Abläufe an ihrer inneren Wand herunterfließen und dementsprechend nach verschiedenen Rinnen gelangen.

Verfahren zum Decken von Zucker in Schleudern von A. Müller (D. R. P. Nr. 157 254) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Erleichterung des Sirupaustrittes zu Beginn des Deckens ein Teil der im Innenraum des Schleudergehäuses befindlichen kalten Luft von einer unter dem Deckel angebrachten Injektordüse angesaugt und mit überhitztem Deckdampf zwecks Erzeugung eines feuchten, tropfenfreien Nebels vermischt wird.

Schleudermaschine mit Vorrichtung zum ununterbrochenen Beseitigen der sich am geschlossenen Trommelmantel ablagernden festen Bestandteile der Aktiebolaget (D. R. P. Nr. 162 628) ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Scheudertrommel ein oder mehrere, sich sowohl um ihre eigene Achse als auch planetarisch zur Trommel drehende Schaufel- oder Schöpfräder von kleinerem Durchmesser als der Trommelradius angeordnet sind, so daß die nacheinander an dem Trommelmantel vorüberstreichenden Schaufeln die festen Bestandteile aufnehmen und quer durch die vorgelagerte Flüssigkeitsschicht zu einer flüssigkeitsfreien Stelle führen, von wo sie in geeigneter Weise fortdauernd weggeschafft werden können.

Die Kristallisatoren von Nowak und Fölsche empfiehlt C. Liotard (Centr. Zucker. 1905, 1114).

Übersättigte Zuckerlösungen bespricht C. Grabowski (D. Zucker. 1905, 879). Er findet, daß die Sättigungskoeffizienten des

Zuckers in wässeriger Lösung der Nichtzuckerstoffe sich mit der Konzentration des Nichtzuckers, also mit dem Reinheitsquotienten vergrößert, wo die Größe dieser Sättigungskoeffizienten in Produkten von gleichen Reinheitsquotienten, aber verschiedenen Ursprungs, nicht als gleichwertig angesehen werden können und von der Natur des Nichtzuckers abhängig sind.

Behandlung der Füllmassen. E. Saillard (Z. Zucker. 1905, 627) beschreibt das Arbeitsverfahren verschiedener französischer Fabriken.

Luftrührmaischen empfiehlt P. Ehrhardt (Z. Zucker. 1905, 697). Wenn man I. Produkt zwei Tage der Kristallisation in Bewegung unterwirft, so wird man auf einen Quotienten von 79 cm Grünsirup kommen. Dieser auf II. Produkt blank eingekocht, liefert nach 4 bis 6 Tagen einen Ablauf von 68 bis 67. Kocht man diesen auf III. Produkt ein und rührt dieses 14 bis 20 Tage, so entsteht eine Melasse von unter 60 selbst bis 58 und darunter. Da bei dem Rühren sämtliche Füllmassen breiflüssig bleiben und durch Pumpen, also mechanisch, sauber und billig auszubringen sind, so ist jedes Nachproduktenverfahren überflüssig.

Kristallmenge und Kristallisationswirkung besprechen J. Schnell und W. Geese (Centr. Zucker. 1905, 960). Die Versuche ergaben, daß man bestrebt sein muß, das Maximum von Anregekristallen in den Füllmassen zu haben, um in der kürzesten Zeit die Muttersirupe bis zur äußersten Grenze zu entzuckern. Wo diese Grenze liegt, und welches Maß von Anregekristallen nicht zu überschreiten ist, bleiben noch offene Fragen.

Verarbeitung der Nachprodukte. O. Löblich (D. Zucker. 1905, 222) empfiehlt das Verfahren von Mathis (J. 1904, 264). Die Abläufe mit einem Quotient von 76 bis 80 werden, im Gegensatz zu dem tagelangen Schmoren bei dem Verkochen auf Korn, in kurzer einstündiger Kochdauer auf die erforderliche Konzentration von etwa 93 Brix gebracht und gelangen in blankem Zustande in die Kristallisatoren, in welchen durch lebhafte kurze Erschütterung, hervorgerufen durch plötzliches Einströmen von Dampf oder Luft die Kornbildung momentan vor sich geht. Das Korn ist scharf, kräftig und von gleichmäßiger Beschaffenheit und im Gegensatz von auf Korn gekochter Füllmasse gänzlich frei von schädlichem Feinkorn. Die in 5 bis 6 Tagen zum Schleudern reife Füllmasse zeichnet sich durch auffallende Kürze aus und begünstigte naturgemäß die Schleuderarbeit ungemein. Gerade diese auffallende Kürze der Füllmasse ist aber der beste Beweis dafür, daß mit der Idee, durch tunlichst kurze Kochdauer die Zähflüssigkeit zu verhindern und gleichzeitig der Zerstörung von Zucker durch übermäßig langes Kochen im Vakuum vorzubeugen, der richtige Weg zu einfacher und rationeller Gewinnung der Nachprodukte gefunden ist. Die Behandlung der Füllmasse bis zum Schleudern bedarf allerdings einer fortgesetzten sorgfältigen Kontrolle, doch ist bei Beobachtung derselben mit Sicherheit darauf zu rechnen, daß je nach der Höhe des Reinheitsgrades im ein-

gekochten Ablauf die resultierende Melasse einen befriedigend niedrigen Quotienten von 58 bis 62 aufweist.

Die Zusammensetzung mährischer Rohzucker in den letzten 20 Jahren bespricht A. Gröger (Österr. Zucker. 1905, 335). Daraus ergibt sich, daß nicht allein die Rohzucker mit besserem Nichtzuckerverhältnis, sondern, bei gleichem Nichtzuckerverhältnis, auch die von niedrigerem Rendement die vorteilhafteren sind. Dies ist der Fall, ganz gleichgültig, ob man dabei von der Annahme der vollen Ausbringbarkeit des Rendements ausgeht, oder ob man die wahrscheinliche Ausbeute an der Hand bestimmter, für jeden einzelnen Betrieb erfahrungsgemäß festgesetzter Zahlen für Polarisationszuckerverlust, Restmelassequotient und auch eventuellen Nichtzuckerzuwachs berechnet. — Es ergibt sich ferner, daß die veränderte Zusammensetzung der Erstprodukte der letzten Jahre, nämlich deren geringere Polarisation und größere Feuchtigkeit bei gleichem Rendement, einen weiteren Nachteil für die Raffinerien bedeutet. Die zu erhoffende Weißausbeute ergibt sich zwar im Durchschnitt nur um wenige Hundertstel Prozente niedriger als früher, dagegen die Menge der resultierenden Melasse um 0,5 bis 0,6 Proz.

Nachproduktenarbeit. Nach C. Mrasek (Österr. Zucker. 1905, 97) verläuft die Kristallisation am besten, wenn in der zu schleudernden Füllmasse neben dem gebildeten Zucker eine der betreffenden Temperatur und Reinheit entsprechende gesättigte Zuckerlösung vorhanden ist, wenn also im resultierenden Muttersirupe die vorhandene Zuckermenge gleich ist dem Wassergehalt mal der Sättigungszahl des betreffenden Sirupes.

Einfluß des organischen Nichtzuckers im Rohzucker auf den Raffineriebetrieb. Nach C. Mrasek (Österr. Zucker. 1905, 233) kann man behaupten, daß alle in den letzten Jahren gemachten Verbesserungen der Raffineriebetriebsprozesse, speziell Verkochung, Verarbeitung der Nachprodukte u. s. w., durch welche die Verlustziffer gegen früher um fast die Hälfte heruntergedrückt wurde, nicht genügen, um die schädlichen Wirkungen des Plus an organischem Nichtzucker zu paralysieren. Die Beurteilung der Rohzucker durch aufgestellte Raffinationswertberechnung auf Grund des Einkaufspreises, der Weißausbeute und Melasse wird, obwohl der schädliche Einfluß des steigenden organischen Nichtzuckers ganz zum Vorschein kommt, doch nicht vollständig sein, so lange nicht auch das Verhalten der betreffenden Rohzucker im Betriebe berücksichtigt wird. Es kann für die Raffinerie ja durchaus nicht gleichgültig sein, wenn bei gleichem Rendement mit dem gekauften Zucker 1,76 Proz. oder 2,74 Proz. melassebildende Substanzen in die Arbeit kommen und es muß selbstverständlich die mit steigendem organischen Nichtzuckergehalt fallende Wertzahl des Rohzuckers außerdem durch die steigenden Betriebskosten weiter zu Ungunsten der Raffinerie beeinflußt werden.

Apparat zum Waschen von Zucker u. dgl., in welchem die Waschflüssigkeit der Zuckermasse, welche mittels schneckenförmig

angeordneter Quirle durch den in mehrere Abteilungen geteilten Apparat fortlaufend hindurchgeführt wird, entgegenströmt, von A. Hinze (D. R. P. Nr. 160 369), ist gekennzeichnet durch die gemeinschaftliche Anordnung von durchlochten Löffeln und von abwechselnd unten und oben an Scheidewänden angebrachten Siebflächen.

Zur Herstellung von kolonialzuckerähnlichen Produkten aus Rübenzucker löst H. Winter (D. R. P. Nr. 163 361) in einem nach Pat. 147 627 hergestellten Decksirup, welcher also Invertzucker u. dgl. enthält, warm Saccharose im Überschuß auf. Diese Lösung kann man abkühlen lassen, ohne daß der überschüssige Zucker auskristallisiert. Wird sie aber über eine Lage von Zuckerkristallen abgeschleudert, so setzt sich im Ablauf nach einiger Zeit der überschüssig gelöste Zucker als Kristallmehl ab. Er kann durch Schleudern oder Nutschen als Produkt von besonderem, kolonialzuckerähnlichem Wohlgeschmack gewonnen oder in der Mutterlauge schwebend als mehlige, honigartige Masse verwertet werden.

Nichtzuckerbewegung im Raffineriebetriebe. Nach A. Gröger (Österr. Zucker. 1905, 705) pflegt der Quotient der Raffineriemelasse im allgemeinen bei gleicher Aufarbeitungsweise der Nachprodukte merklich höher zu sein, als derjenige der Rohzuckerfabrikmelasse. Erstere nun entsteht hauptsächlich aus zwei Ausgangsbestandteilen: einmal aus dem Affinations-Ablaufsirup und weiter aus dem Sirup, welcher nach mehrfachen Spodiumfiltrationen und Kochungen schließlich aus der Affinade verbleibt, und den er kurz mit „Raffinerieablauf" bezeichnet. — Bezüglich des letzteren sind verschiedene Arbeitsweisen im Gebrauch. Gewöhnlich finden drei Kochungen auf weiße Ware (inklusive der erforderlichen Deckzuckermenge) statt, und der Ablauf davon geht entweder als Maischsirup zur Affination oder er wird vorher noch einer weiteren Kornkochung unterzogen, und erst der Ablauf hiervon dient als Maischsirup. Oder es wird bei der Affination mit dem aus dem Einwurf selbst sich ergebenden Ablaufsirup eingemaischt und obiger Ablauf zugleich mit dem hierbei entfallenden täglichen Sirupüberschuß auf Nachprodukt verkocht, ohne vorher die Affination zu passieren. Es ist am besten, bei der Affination stets mit einem möglichst einheitlichen Sirup zu maischen, also den dabei selbst entfallenden Sirup dazu zu verwenden. Um den Quotienten desselben dann auf natürlichem Wege möglichst herabzudrücken, werden Raffinerien, welche auch Nachprodukte verarbeiten, die Affination dieser Nachprodukte zweckmäßig derart zwischen das Erstprodukt verteilen, daß immer der Ablaufsirup von solchen zur Ausscheidung aus dem Turnus gelangt. — Der Raffinerieablauf ist dann annähernd bis auf den Quotienten dieses Ablaufes herunterzubringen, und hierzu ist nach der Weißarbeit noch die vorhin erwähnte Kornkochung desselben erforderlich. — Der dem Rohzucker anhaftende Sirup dürfte sich bei gleicher Behandlung von dem ersten Grünsirup der Rohfabriken in Bezug auf Verkochungsfähigkeit und Kristallisationsenergie nicht viel unterscheiden. Als un-

günstiges Moment kommt wohl nur die Veränderung in Betracht, welcher er während des Lagerns des Rohzuckers unterworfen sein kann. Und wenn dieser Einfluß auch von Fall zu Fall keineswegs zu übersehen ist, so darf man ihm doch anderseits gewiß nicht allein die Schuld an dem höheren Quotienten der Raffineriemelassen zur Last legen. — Analysen ergaben:

Verhältnis von A.: O. Nz. = 1:	1. Woche	2. Woche	3. Woche	4. Woche	Aufarbeitung	Durchschnitt
1. Fremder Einwurf:						
Nach direkter Polarisation .	1,54	1,58	1,53	1,55	.	1,55
2. Affinations-Ablauf:						
Nach direkter Polarisation .	1,65	1,70	1,66	1,59	.	1,65
„ Polarisation n. Herles	1,69	1,74	1,68	1,68	.	1,70
„ Polarisation n. Clerget	1,84	1,93	1,88	1,84	.	1,87
„ Rohrzuckergehalt . .	1,92	2,04	1,99	1,93	.	1,97
3. Raffinerie-Ablauf:						
Nach direkter Polarisation .	1,27	1,23	1,23	1,27	1,21	1,24
„ Polarisation n. Herles	1,32	1,29	1,30	1,37	1,32	1,32
„ Polarisation n. Clerget	1,85	1,83	1,87	1,97	1,90	1,88
„ Rohrzuckergehalt . .	2,15	2,14	2,20	2,32	2,24	2,21
4. Melasse:						
Nach direkter Polarisation .	.	.	.	.	.	1,60
„ Polarisation n. Herles	.	.	.	.	.	1,62
„ Polarisation n. Clerget	.	.	.	.	.	1,79
„ Rohrzuckergehalt . .	.	.	.	.	.	1,89

Aus diesen Zahlen geht vor allem die bei weitem ungünstigere Beschaffenheit des Raffinerieablaufes hervor. Nicht nur, daß das Nichtzuckerverhältnis in demselben seinen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechenden Ausdruck findet, ist im Zusammenhang damit infolge der bedeutenden Pluspolarisation auch sein wirklicher Quotient („wirklich" nicht allein im Hinblick auf die Bestimmung der wirklichen Trockensubstanz, sondern auch hauptsächlich auf die Ermittelung des eigentlichen Rohrzuckergehaltes bez. der Zahl, die diesem nach den derzeitigen Untersuchungsmethoden möglichst nahe kommt) wesentlich niedriger als der des Raffinationsablaufes. Für die Praxis ergibt sich daraus zweierlei: einmal muß es zweifelhaft erscheinen, ob eine so weit gehende Entzuckerung des Raffinerieablaufes, bevor derselbe der Nachproduktenstation übergeben wird, überhaupt vorteilhaft ist. Zweitens aber drängt sich die Frage auf, ob man nicht durch eine vollkommen getrennte Aufarbeitung des Affinations- und des Raffinerieablaufes bis auf Melasse im stande ist, im Durchschnitt einen niedrigeren Melassequotienten zu erzielen, als bei gemeinschaftlicher Verkochung derselben.

Die Affinationsarbeit mittels Schleudern bespricht ausführlich O. Molenda (D. Zucker. 1905, 706). Wie weit affiniert

werden soll, läßt sich natürlich in allgemeiner Form nicht beantworten. In jedem Betriebe sind andere Verhältnisse maßgebend, teils solche lokaler Natur, teils durch die zu erzeugenden Weißwarentypen bedingte. Vieles spricht dafür, möglichst intensiv zu affinieren, um nicht unnötig Ballast im Weißbetriebe mitzuschleppen. So richtig dies ist, besonders bei einer Arbeit ohne Spodium, so ist wiederum bei der heute noch meist geübten Arbeit mit Spodium, da die vorzüglichste Wirkung der Knochenkohle (welche diese Arbeitsweise überhaupt aufrecht erhält) die Entfernung der Farbe ist, diese entsprechend in Berücksichtigung zu ziehen. Und die letzten Nuancen einer mehr oder minder weitgehenden Affination lassen sich praktisch überhaupt kaum durch analytische Daten wiedergeben, sondern die Farbe ist hier der Wegweiser. Es ist also ein scharfer Unterschied zu machen, ob mit oder ohne Knochenkohle gearbeitet wird bez. in welcher Menge man dieselbe anwendet, dann zu berücksichtigen, was für Weißwarenmarken erzeugt werden, die Beschaffenheit des zu verarbeitenden Rohzuckers, die Einrichtung der betreffenden Fabriken u. s. w.

Wiederbelebung der Knochenkohle für Raffinerien. Nach A. Gröger (D. Zucker. 1905, 1954) hängt die Wirkung der Spodiumfiltration ab von der Menge und der Qualität der verwendeten Kohle und letztere wieder wird vornehmlich mit der Art und Weise ihrer Wiederbelebung in Verbindung zu bringen sein. Die Versuche, das Glühen der Betriebskohle zu umgehen, führten allgemein zu derartigen Mißerfolgen, daß man sich wohl oder übel genötigt sah, diese Station beizubehalten. Mehr Erfolg hatten die Vereinfachungsbestrebungen betreffs der Gärung, von welcher man im Laufe der Zeit in den meisten Fabriken abgekommen ist. An ihrer Stelle trat das Auskochen mit Soda oder besser mit kaustischem Natron. Die Ergebnisse des Betriebes, in welchem noch die (nasse) Gärung in Anwendung steht, haben die Überzeugung gebracht, daß die Raffinerien mit dem Auflassen derselben nicht nur keinen Fortschritt, sondern einen effektiven Rückschritt gemacht haben.

Die Wertverminderung feuchter seebeschädigter Zucker beim Lagern hängt nach F. Stolle (Z. Zucker. 1905, 361) von dem Wassergehalte und der Lagerungszeit ab. Proben ergaben:

Datum	I Polarisation	I Feuchtigkeit	I mg Cu	II Polarisation	II Feuchtigkeit	II mg Cu
	99,50	0,45	52	99,15	0,80	62
4. Febr. 1904	99,20	0,43	60	98,70	0,96	71
2. März 1904	99,10	0,54	69	98,50	0,98	85
2. April 1904	99,00	0,60	70	98,30	1,01	90
2. Mai 1904	99,00	0,64	68	98,20	1,04	95
31. Mai 1904	98,8	0,72	79	98,00	1,60	95
4. Juli 1904	98,7	0,81	81	97,80	1,75	99
4. Aug. 1904	98,80	0,83	83	97,70	1,81	105
6. Sept. 1904	98,70	0,84	85	97,60	1,90	108

Verarbeitungskosten und Verwertung der Zuckerrüben in Deutschland. Nach E. Glanz (Z. Zucker. 1905, 35) haben die Verarbeitungskosten nach der Menge der Rüben für 1 hk Rüben betragen:

	1902/03	1903/04
bis zu 250000 hk	115 Pfennig	92 Pfennig
„ „ 500000 „	98,8 „	82 „
„ „ 1000000 „	82,6 „	66 „
„ „ 1500000 „	65,2 „	58 „

Schließlich ergibt sich folgende Übersicht:

	Verarbeitete Rüben 100 k	Arbeitslohn und Gehalt für 100 k Rüben Mk.	Gesamtsumme für Arbeitslohn und Gehalt Pfg.	Brennmaterial für 100 k Rüben Pfg.	Gesamtsumme für Brennmaterial Mk.	Für 100 k Rüben wurden bezahlt Mk.	Für die gesamte Rübenmenge wurden bezahlt Mk.	Erlös aus den Produkten von 100 k Rüben Mk.	Gesamt-Umsatzsumme der Rübenzuckerfabriken
1897/98	136 978 920	21	28 765 573	15	20 546 838	1,78	243 822 477	2,68	367 103 505
1898/99	121 506 422	23,4	28 432 502	15,8	19 198 014	1,93	234 506 194	3,02	366 949 394
1899/1900	124 393 014	25,0	31 098 253	17,5	21 768 777	1,929	239 954 124	3,0	373 179 042
1900/1901	132 522 911	23,4	31 010 361	18,92	25 078 334	2,028	268 756 464	3,08	408 170 631
1901/1902	160 128 668	22	35 228 306	18,70	29 949 691	1,76	281 826 455	2,57	411 530 676
1902/1903	112 709 780	27	30 431 640	19,4	21 865 697	1,91	215 275 680	3,062	345 117 346
1903/1904	127 065 267	22	27 954 358	17	21 601 095	1,766	224 397 262	2,682	340 589 046

Die Ergographie des Zuckers untersuchte V. Kipiani (Z. Zucker. 1905, 909). Es ergab sich die ersparende Wirkung der Kohlenhydrate auf stickstoffhaltiges Material und fernerhin schnellere und vollständige Ausnutzung des Zuckers im Vergleich mit andern Substanzen von gleichem Brennwert. Deshalb ist der Zucker ein vorzügliches Nahrungsmittel für den Muskel, das ihm rasch Kraft und Wärme liefert, und es kann in dieser Hinsicht durch kein anderes Nahrungsmittel ersetzt werden. Die Abnahme der Toxine im leicht alkoholhaltigen Muskel, ebenso im Muskel, dem man Zucker dargeboten hat, stellt eine physiologische Tatsache von großem Interesse dar. Alkohol und Zucker verringern auch das Ermüdungsgefühl. Die Wirkung ist beim Alkohol so augenfällig, daß das Heben der Gewichte am Ergographen leichter wird. Das Gewicht scheint sehr viel leichter, so daß die Versuchspersonen in manchen Fällen glauben, man habe seine Höhe verringert. Frey erklärte die Abnahme des Ermüdungsgefühls durch eine belebende Wirkung des Alkohols auf die Nervencentren. Man müßte aber hierfür feststellen, daß das Ermüdungsgefühl seinen Ursprung in den Nervencentren und nicht in den Muskeln hat.

Die Verwendung des Zuckers in der Nahrungsmittelindustrie bespricht ausführlich F. Strohmer (Österr. Zucker. 1905, 451), — desgl. (das. Sonderabdr.) die Marmeladen.

Stetig wirkende Karamelkochvorrichtung, in der Zuckermasse eine Mehrzahl stufenartig übereinander angeordneter Vakuumkocher durchläuft, von Müller und Pfeiler (D. R. P. Nr. 163 705), ist dadurch gekennzeichnet, daß jeder Vakuumkocher am tiefsten Punkte seiner Bodenfläche einen verschließbaren Auslauf besitzt, der, abgesehen von dem untersten Verkocher, unmittelbar in eine hochgelegene Stelle des nächst darunter befindlichen Vakuumkochers mündet und entleert wird, so daß die Kocher unter Vermeidung des Hindurchleitens des Sudes durch außerhalb der Verkocher gelegene Rohrleitungen, die das Absterben des Sudes begünstigen, betrieben werden und leicht völlig zu reinigen sind.

Melasse. Zur Gewinnung von Zucker aus Melasse u. dgl. will G. Kassner (D. R. P. Nr. 163443) ein Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11} . 2CaO . CaSO_4$ herstellen. Man vermischt eine Lösung von Rohrzucker mit so viel Ätzkalk, daß auf 1 Mol. Zucker 2 Mol. Ätzkalk kommen. Hierzu gibt man wenigstens 1 Mol. Calciumsulfat in Gestalt feinen Pulvers und läßt die ganze Mischung, erforderlichenfalls unter Umrühren, bei einer nicht über 15° liegenden Temperatur stehen. Nach einiger Zeit verdickt sich die Mischung unter Bildung obiger Verbindung, und ein großer Teil des Zuckers ist niedergeschlagen. Die schwerlösliche Zuckerverbindung bildet sich sowohl mit schwach gebranntem Gips als auch mit wasserhaltigem Calciumsulfat ($CaSO_4 . 2H_2O$). Anstatt fertiges Calciumsulfat zu verwenden, kann man es auch in der Mischung erzeugen, indem man z. B. unter Erhöhung des Kalkzusatzes von 2 Mol. auf 3 die äquivalente Menge (1 Mol.) Schwefelsäure oder Sulfate und zwar am besten solche zuletzt, welche sich mit Calciumhydrat unter Bildung von Calciumsulfat umsetzen und dabei eine unlösliche Base geben; dazu eignen sich z. B. Magnesiumsulfat und Aluminiumsulfat. — Der die Verbindung von Bicalciumsaccharat mit Calciumsulfat enthaltende Niederschlag wird abfiltriert, erforderlichenfalls auch ausgewaschen und mit Kohlensäure saturiert. Es bleibt als Saturationsschlamm ein Gemisch von kohlensaurem Kalk mit Gips zurück, welches als Düngemittel zu verwenden ist. In der abfiltrierten Lösung findet sich aller Rohrzucker, den man für sich gewinnt.

Zur Herstellung eines rein schmeckenden Speisesirups behandeln A. Wohl und A. Kollrepp (D. R. P. Nr. 156 986) Restmelassen der Strontianentzuckerung mit Bleisaccharat mit oder ohne Anwendung von Säuren. — 100 k Restmelasse der Strontianentzuckerung werden mit 50 bis 60 *l* Wasser verdünnt, mit 15 bis 25 k Bleisaccharat von etwa 14 Proz. Zuckergehalt versetzt, auf 40 bis 50° erwärmt und filtriert. Das Filtrat wird mit Kalk und Kohlensäure entbleit und zum Sirup eingedampft. Zur Herstellung des Bleisaccharats kann jede beliebige Melasse verwendet werden. — 100 k Strontianrestmelasse werden mit

etwa 0,6 *l* konzentrierter Schwefelsäure in 50 bis 60 *l* Wasser versetzt, heiß gemacht und von dem etwa ausfallenden Strontiansulfat mit oder ohne Zugabe eines Filtrationsmittels abfiltriert. Zu dem sauren Filtrat werden 20 bis 40 k Bleisaccharat von etwa 14 Proz. Zuckergehalt gegeben, das Ganze auf 40 bis 50° erwärmt und filtriert; das Filtrat wird darauf entbleit und zum Sirup eingedampft.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 156 987) können auch andere unlösliche basische Bleiverbindungen, z. B. Bleihydroxyd oder basisches Bleinitrat, dazu dienen, diejenigen Stoffe aus Restmelassen der Strontianentzuckerung als unlösliche Bleisalze auszuscheiden, welche den schlechten Geschmack dieser Melassen bedingen. Die Verwendung von basischem Bleinitrat kann z. B. auch in der Form erfolgen, daß überschüssiges Bleisaccharat mit Salpetersäure oder mit Bleinitratlösung versetzt und das nun basisches Bleinitrat enthaltende Gemenge der zu reinigenden Restmelassenlösung zugegeben wird.

Nach dem ferneren Verfahren (D. R. P. Nr. 162 995) werden 500 k einer Melasse mit etwa 8 Proz. Asche mit 20 *l* konzentrierter Schwefelsäure oder entsprechenden Mengen anderer Säure, gelöst, in 250 *l* Wasser versetzt und am besten unter Lufteinblasen in offenem Behälter gekocht, indem man 5 bis 10 hl dünner Süßwässer in dem Maße zulaufen läßt, daß die Konzentration der kochenden Lösung annähernd dieselbe bleibt. Dann wird Kalkmilch oder kohlensaurer Kalk (20 bis 25 k) zugegeben, so daß die Lösung noch sauer bleibt (etwa 20 bis 50 cc Normalsäure auf 100 g Melasse) und heiß filtriert. Das Filtrat wird 40 bis 50° mit 250 bis 350 k Bleisaccharat (mit etwa 14 Proz. Zucker) versetzt und filtriert. Die erhaltene Lösung wird mit Kalk und Kohlensäure entbleit, wenn eine besonders helle Farbe gewünscht wird, über Knochenkohle filtriert und zum Sirup eingedampft. Das Produkt ist um so süßer, je höher der Zuckergehalt des verwendeten Materials (Melassen, Nachprodukte oder Rohzucker) war.

Vorrichtung zum Einfüllen und gleichzeitigen Trocknen bez. Rösten und Zerkleinern der aus baryumcarbonathaltigen Melasserückständen bestehenden Beschickung von elektrischen Öfen unter Verwendung der entwickelten Gase für die Vorwärmung der Beschickungsmasse, von G. Levi, F. Garelli und Soc. italiana dei forni elettrici (D. R. P. Nr. 157 692), ist dadurch gekennzeichnet, daß der Gasableitungskanal in dem Beschickungskanale angeordnet und gegebenenfalls mit Öffnungen zur Ableitung der in der Beschickungsmasse entwickelten Gase versehen ist, wobei in den Beschickungskanal von ringförmigem Querschnitt eine Zerkleinerungsvorrichtung eingeschaltet ist, um die bereits vorgetrocknete Masse, gegebenenfalls nach der Vermischung mit Kohle, in zerkleinertem und aufgerührtem Zustande durch den weiteren Teil des Beschickungskanales zur Erzielung einer vollkommenen Trocknung zu führen.

Osmoseapparate bespricht ausführlich A. Gröger (Z. Böhmen 30, 98).

Die elektrolytische Behandlung der Melasse, welche Gurwitsch (Z. Zucker. 1905, 366) empfiehlt, ist nach H. Claassen (Z. Zucker. 1905, 446) aussichtlos.

Abwasser (vgl. Bd. 1 S. 524). Die Wirkung des Kalkes bei der Reinigung von zuckerhaltigen Abwässern untersuchten A. Herzfeld, Brüggemann und Ahlers (Z. Zucker. 1905, 174). Bestimmt wurden vor und nach der Gärung bei 32° nur die Oxydierbarkeit mit Permanganat und der Stickstoff. Die Versuche bestätigen, daß der übliche Kalkzusatz zu den vergorenen Wässern durchaus nicht bloß das Aussehen des Wassers verschönt, sondern daß mit der Klärung auch eine Reinigung verbunden ist. Da man in der Praxis jedoch in der Regel hohe Temperaturen nicht für längere Zeit in den Abwässern wird halten können, so wird die Wirkung hinter derjenigen, die bei den Versuchen erzielt wurde, in der Regel zurückbleiben. Über die Ursache der reinigenden Wirkung des Kalkes lassen sich auf Grund der vorliegenden Versuche keine ganz bestimmten Angaben machen. Der Umstand jedoch, daß eine erhebliche Menge Stickstoff in fällbarer Form übergeführt worden ist, sowie die günstige Wirkung der Neutralisierung der Flüssigkeiten mit kohlensaurem Kalk vor der Gärung deutet darauf hin, daß es darauf ankommt, während der Gärung möglichst viel Lebewesen zu entwickeln, welche die Stickstoffverbindungen assimilieren und dadurch in mit Kalk fällbare Form überführen und welche ferner den vorhandenen Zucker in dextran-, gummi- oder celluloseartige Verbindungen umsetzen. Letztere ebenso wie die in der Lösung vorhandenen Bakterien und Hefen werden bei der Kalkklärung niedergeschlagen, wodurch sich die reinigende Wirkung erklärt. Jedenfalls ist danach zu streben, die äußeren Verhältnisse so zu gestalten, daß die Abwässer vor der Kalkklärung möglichst lange auf einer hohen, die Gärung begünstigenden Temperatur gehalten bleiben und die Gärung nicht in saurer Lösung vor sich gehen zu lassen, sondern vor oder während derselben kohlensauren Kalk im Überschuß am besten in Pulverform (Kreide) oder in Form von Scheidekalk zuzusetzen, um auf diese Weise die gebildete Säure sofort zu neutralisieren [1]).

Das Verfahren zur Reinigung von Abwässern durch Rieselung von M. Hönig, A. Bayer und Rella & Neffe (Österr. Pat. 1904 Nr. 21861) besteht darin, daß auf einer ebenen, nach einer Seite etwa bis 5 Proz. geneigten Erdoberfläche eine 10 bis 20 cm starke Schicht groben Schlackensandes oder Koksgrieses aufgeschüttet wird, zwischen welcher und der Erdoberfläche das Abwasser derart rieselt, daß dasselbe die unterste Sandschichte und die Erdoberfläche befeuchtet. Das Abwasser hat auf seinem über eine große Oberfläche gehenden Laufe Gelegenheit, viel Sauerstoff aufzunehmen (sich ausgiebig zu oxydieren),

---

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flußverunreinigung, 3. Aufl. S. 326.

bez. die biologischen Prozesse zu vollenden. An den tiefstliegenden Saum des Rieselbodens schließt sich ein Graben an, in welchen das gereinigte Wasser abfließt. — Um die filtrierende Wirkung von Erdschichten auszunützen, ist gleichzeitig das für das Oxydationsgerinne verwendete Terrain drainiert. Das erhaltene Drainwasser ist gleichfalls als gereinigt in die Vorflut zu entlassen.

Zur mechanischen Reinigung der Zuckerfabrikabwässer wird die Riensche Separatorscheibe empfohlen (D. Zucker. 1905, 683).

Zur Lösung der Abwasserfrage wird in der Zuckerfabrik Halberstadt nach Heicke (D. Zucker. 1905, 1944) das gesamte Abwasser nach entsprechender Kühlung und Klärung wieder in der Fabrik verwendet.

Zur Reinigung von Zuckerfabriksabwasser empfiehlt Möhring (Z. Zucker. 1905, 709) die Reinigung auf natürlichem Wege, also durch die Tätigkeit der Gärungserreger. Es ist aber nötig, die Lebensbedingungen der verschiedenen Arten mehr als bisher zu berücksichtigen, denn als die Bakterien, welche vorwiegend die stickstoffhaltigen Stoffe abbauen, sieht man diejenigen an, die sich durch Spaltung vermehren; sie bedingen eine schwach alkalische Reaktion in der sie umgebenden Flüssigkeit und möglichst eine Temperatur über 10° (bis etwa 40°, die ja in Abwässern nicht erreicht wird). — Die Abbauung der Eiweißstoffe scheint wohl die vornehmste Aufgabe der Wasserreinigung zu sein, und deshalb sollte man der Durchführung der sog. Gärung größere Beachtung schenken, sie durch das genaue Innehalten der Alkalität wirksam unterstützen. Der Abbau anderer organischen Stoffe, z. B. des Zuckers, wird besser durch Spaltpilzarten besorgt, die sich durch Sprossung vermehren, zu denen ja auch die Hefe gehört; diese Arten gedeihen besser in einer Flüssigkeit, die durch Gehalt organischer Säuren eine saure Reaktion zeigt. Obwohl der Ausbau der Reinigungsverfahren noch nicht beendet ist, kann man doch sagen, daß dem Gärverfahren gegenüber dem Oxydationsverfahren der Vorzug gebührt. Das chemische Fällungsverfahren kann schon heute ausscheiden.

Die Reinigung der Abwässer der Zuckerfabrik in Leopoldsdorf auf biologischem Wege untersuchten J. Kaup und F. Adam (Österr. Zucker. 1905, 567). 6 Schlackenkörper hatten bei einem Rauminhalte von 144 cbm für jeden einzelnen ein Aufnahmsvermögen für rund 61 cbm Abwasser. Die übrigen 6 sekundären Becken von derselben Größe, welche mit Koks von höchstens 10 mm Korngröße gefüllt wurden, zeigten ein Porenvolumen von 46 Proz. und daher ein Aufnahmevermögen für rund 66 cbm. Die Fabrik verarbeitete täglich 6000 hk Rüben und lieferte als Rübenwaschwasser 50 Sekundenliter und als Diffusions- und Schnitzelpreßabwasser 22 Sekundenliter. Die Reinigung beider Abwasserarten erfolgte getrennt. Ein Pülpenfänger hielt gröbere Un-

reinigkeiten zurück. Nachdem die Anlage 5 Wochen im Betriebe war, ergab die Analyse der Proben vom 9. Nov. 1903:

Bezeichnung der Probe	Einlauf in den Primärkörper		Überlauf nach d. Sekundärkörper		Ablauf aus dem Sekundärkörper	
Einwirkungszeit	3/4 Stunden				2 1/2 Stunden	
	unfiltriert	filtriert	unfiltriert	filtriert	unfiltriert	filtriert
Temperatur	21,5°		21°		20°	
Aussehen und Farbe	milchig trübe		trübe		trübe	
Geruch	rübenartig		rübenartig, wenig H_2S		schwach rübenartig, stärker nach H_2S	
Reaktion Lackmus	schwach sauer		schwach sauer		sauer	
Reaktion Rosolsäure	schwach alkalisch		neutral		neutral	
Abdampfrückstand	1650	1080	1312	860	1068	776
Schwebestoffe	570	.	451	.	292	.
Glührückstand	448	294	430	354	444	416
Glühverlust	1202	786	882	506	624	360
Gesamtstickstoff	49	21	37	15	32	7
Ammoniak	23	.	13	.	6	.
Zucker als Rohrzucker	.	1048	.	248	.	Spuren
Flüchtige Säure als Essigsäure	.	33	.	187	.	326
Gesamtkohlenstoff exkl. desjenigen der flücht. Säure	.	387	.	199	.	37
Oxydierbarkeit in mg Chamäleon	.	1538	.	745	.	133

Bei der Probenahme am 3. Dez. (bei welcher leider ebenfalls die Chlorbestimmung[1]) unterlassen ist) ergab sich: siehe Tabelle S. 227.

Die Vergärung hat, wie das Vorhandensein von flüchtigen Säuren bereits im Einlaufwasser beweist, schon früher eingesetzt. Es ist eine bekannte Tatsache, daß bereits in den Diffuseuren eine, wenn auch nur geringe Vergärung des Zuckers einsetzt, und dieser Prozeß spielt betriebstechnisch in der Weise eine Rolle, daß man stets zu vermeiden trachtet, die Diffuseure länger als unbedingt notwendig voll stehen zu lassen, da sonst der Zuckerverlust durch Vergärung zu groß werden würde. In der gleichen Weise wird beim Auspressen der Rübenschnitzel in den offenen Schnitzelpressen Gelegenheit zum Einsetzen einer oxydativen Gärung sein. In dieser Weise bereits angegoren, gelangt das Abwasser der Diffuseure und Schnitzelpressen zur Reinigungsanlage, woselbst es im Momente des Einlaufens die angegebenen Werte an Zucker und flüchtigen Säuren aufweist. Nach 3/4stündiger Einwirkung

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung, 3. Aufl. S. 351.

Bezeichnung der Probe	Einlauf in den Primärkörper		Überlauf nach d. Sekundärkörper		Ablauf nach dem Sekundärkörper	
Einwirkungszeit	$^1/_2$ Stunde				$1^3/_4$ Stunden	
	unfiltriert	filtriert	unfiltriert	filtriert	unfiltriert	filtriert
Temperatur	24°		22°		18°	
Aussehen und Farbe	milchig trübe		trübe		trübe	
Geruch	rübenartig		rübenartig, wenig H_2S		schwach rübenartig, stärker nach H_2S	
Reaktion Lackmus	schwach sauer		schwach sauer		sauer	
Reaktion Rosolsäure	schwach alkalisch		neutral		neutral	
Abdampfrückstand	1777	957	1053	780	1196	1090
Schwebestoffe	820	.	273	.	106	.
Glührückstand	583	313	438	434	585	526
Glühverlust	1194	644	758	656	468	254
Gesamtstickstoff	51	19	29	10	21	8
Ammoniak	.	14	.	6	.	7
Zucker als Rohrzucker	.	843	.	456	.	.
Flüchtige Säure als Essigsäure	.	66	.	134	.	156
Gesamtkohlenstoff exkl. desjenigen der flücht. Säure	.	408	.	256	.	54
Oxydierbarkeit in mg Chamäleon	.	1367	.	620	.	159

in den Primärkörpern ist einerseits der Zucker bereits um 50 bis 75 Proz. geschwunden, und andererseits wieder der Gehalt an flüchtigen Säuren um das Zwei- bis Fünffache gestiegen. Man wird zugeben müssen, daß die Vergärung, besonders in den Primärkörpern, ungemein kräftig, geradezu stürmisch einsetzt. Langsamer findet die weitere Vergärung bis zum vollständigen Schwinden des Zuckers in den Sekundärkörpern statt. Die Einlaufswerte der flüchtigen Säuren schwankten stets von 30 bis zu 90 mg im Liter und die Werte der Abläufe von 156 bis 598 mg, hauptsächlich Propionsäure. — Die Menge der Milchsäure wurde mit 27, ein andermal mit 113 mg pro Liter festgestellt. Weitere Untersuchungen ließen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß sich bei der Vergärung zuerst Milchsäure und später aus dieser, durch weitere Reduktion, Propionsäure bildet. So wurden bei derselben Probe eines Ablaufwassers kurz nach der Entnahme 283 mg flüchtiger Säure, als Essigsäure berechnet, gefunden und 9 Tage darauf war dieser Wert auf 331 mg gestiegen; es müssen sich somit beim Stehen weitere Mengen von flüchtiger Säure gebildet haben und diese Mengen können mangels einer anderen vergärbaren Substanz nur durch Reduktion der vorhandenen Milchsäure entstanden sein, deren Menge auffallende Unterschiede bei den einzelnen Proben gezeigt hat. — Es sollten die Rübenwaschwässer in einer Menge von ungefähr 50 Sekundenlitern in

fünf Absatzgruben im Gesamtausmaße von 1600 qm geklärt, bez. von den suspendierten Stoffen befreit werden. Dieser Forderung entsprach die Kläranlage auch 1903/1904, aber nur in der Voraussetzung, daß die einzelnen Klärbecken nicht verschlammt waren. Zu Beginn entnommene Proben vom Ein- und Ablaufwasser zeigten eine Abnahme des Trockensubstanzgehaltes von 2354 mg auf 468 im unfiltrierten Zustande, also um 84,2 Proz., und auch der Glührückstand vermindert sich um 84,4 Proz. Im Filtrat waren die Werte vom Ein- und Ablaufwasser nur sehr wenig voneinander unterschieden. Man kann also die Sedimentierungswirkung der Kläranlage bei normalen Verhältnissen als günstig bezeichnen. Wesentlich geringer ist dieser Erfolg, wenn die Klärbecken zum Teile oder einzelne vollständig verschlammt sind. Dann hat die Abnahme an Trockensubstanz und Glührückstand nur 50 Proz. und noch weniger betragen. Der Zuckergehalt der Rübenwaschwässer ist ein recht minimaler. Es wurden Werte bis höchstens 100 mg im Liter unter normalen Verhältnissen gefunden. — Der Vorfluter, der Rußbach, der für gewöhnlich eine Wassermenge von rund 700 Sekundenliter führt, kann je nach Verhältnissen ein sehr verschiedenes Aussehen haben. Bei Regengüssen, wie sie im Herbste häufig vorkommen, hat der Bach ein schmutziges Aussehen und führt natürlich weit mehr Wasser als sonst. Der Stickstoffgehalt im Bachwasser betrug unter diesen Verhältnissen 3 bis 4 mg und der Permanganatverbrauch rund 75 mg. Bei Temperaturen unter Null hingegen hat der Bach eine Eisdecke, das Wasser ist vollständig rein und klar, der Stickstoffgehalt betrug nur 1 mg und der Permanganatverbrauch 5 mg. Eine gleichzeitige Untersuchung beider Anlagen, der vereinigten Abwässer, des Baches oberhalb und in verschiedenen Abständen unterhalb des Abwassereinlaufes wurde bei einer ausgedehnten Probenentnahme am 9. Jan. 1904, knapp vor Schluß des Betriebes, vorgenommen; die Temperatur war damals unter Null und das Bachwasser im Oberlauf vollständig klar. Die Resultate dieser Untersuchungen sind auf S. 229 zusammengestellt. — Aus den beiden ersten Spalten der Tabelle kann entnommen werden, wie die Abläufe der biologischen Reinigungsanlage und der Kläranlage zur Zeit der Probenentnahmen aus den vereinigten Abwässern und dem Bache zusammengesetzt waren. Die Stickstoffwerte in den unfiltrierten Abwässern sind bei den Reinwässern der Vergärungskörper höher als diejenigen der Kläranlage; im allgemeinen jedoch zeigen sie keine bedeutende Höhe. Bei den Werten für die Oxydierbarkeit ist das umgekehrte Verhältnis zu beobachten. Der auf die Kläranlage kommende Teil ist mehr als doppelt so hoch als der der Vergärungskörper. Zucker ist in sehr geringer Menge nur im Ablauf der Kläranlage vorzufinden gewesen. Die dritte Spalte zeigt die Befunde über die vereinigten Abwässer, doch muß bemerkt werden, daß die abnorm hohen Werte für den Permanganatverbrauch nur die Deutung zulassen, daß in dem Momente dieser Probenentnahme schlecht geklärte Abwässer der bereits stark verschlammten Kläranlage die Hauptmasse der vereinigten Abwässer ausgemacht haben mußten.

	Ablauf aus der biologischen Reinigungsanlage		Ablauf aus der Kläranlage		Vereinigte Abwässer		Bach oberhalb des Einlaufes	Bach 350 m unterhalb des Einlaufes		Bach 1200 m unterhalb des Einlaufes
	unfiltriert	filtriert	unfiltriert	filtriert	unfiltriert	filtriert	filtriert	unfiltriert	filtriert	filtriert
Temperatur	15,5°		17°		16,5°		4°	5°		4,5°
Aussehen und Geruch .	trübe, schwach rübenartig, Schwefelwasserstoff		erdig trübe, schwach rübenartig		erdig trübe, schwach rübenartig		klar	wenig trübe, schwach rübenartig		wenig trübe
Reaktion	sauer		schwach alkalisch		sehr schwach sauer		neutral	neutral		neutral
Abdampfrückstand . .	1269	1082	861	634	917	611	484	745	540	487
Glührückstand . . .	582	553	530	338	587	337	398	512	320	317
Glühverlust	686	528	331	296	330	274	85	232	220	169
Stickstoff	21	21	11	8	10	8	1	6	.	5
Organische Substanzen (Oxydierbarkeit) .	.	171	.	405	.	510	4	132	.	.
Gelöster Sauerstoff . .	keiner		.	.	0,56 mg flüchtige Säuren 194,4 mg		12 mg	8 mg		10 mg

Die Stickstoffwerte sind sehr gering und wenn auch der auf Ammoniak-Stickstoff entfallende Anteil in Abrechnung gebracht wird, so bleiben als Eiweiß-Stickstoff nicht mehr als 5 mg im Filtrat und 8 mg im unfiltrierten Zustande übrig. Beträchtlich dagegen ist der Gehalt der vereinigten Abwässer an flüchtigen Säuren, sehr unbedeutend jedoch der Befund an gelöstem Sauerstoff, wovon noch anzunehmen ist, daß diese geringe Menge natürlich nur von den Abwässern der Kläranlage stammen kann. — In welcher Weise der Bach durch den Einfluß der vereinigten Abwässer verunreinigt wird, zeigt die vierte Spalte der Tabelle. Die eigentliche Verschmutzung des Bachwassers rührt hauptsächlich von den Abwässern der Kläranlage her, die damals keine normale Sedimentierungswirkung zeigten. Die hierbei mitgeführten Substanzen sind mit Ausnahme der Zucker- und Eiweißspuren ungefährlich und beanspruchen den für Lebewesen notwendigen gelösten Sauerstoff in so geringer Weise, daß deren Lebensbedingungen hierdurch kaum merklich beeinflußt werden dürften. Der Bachlauf unterhalb der Einmündung zeigte niemals abnorme Algenvegetationen oder Pilzwucherungen. Diese Übelstände waren jedoch deutlich aufgetreten, als zu Beginn der Campagne 1902/03 die biologische Reinigungsanlage noch so gut wie gar nicht wirkte. Es macht den Eindruck, daß lediglich der Zuckergehalt der Abwässer das Auftreten dieser Vegetationen begünstigt und dieselbe bei vollständiger Vergärung des Zuckers unterbleibt. — Bezüglich der Anlage- und Betriebskosten wird angegeben: Die Errichtung der Vergärungsanlage und die Beschickung (hauptsächlich mit Koksmaterial) kostet 60 000 K. Diese Aufwendungen sind in Anbetracht des geringen Umfanges der Anlage (12 Becken mit 1600 qm Fläche) sehr bedeutend und es wären die Errichtungskosten unter anderen Verhältnissen und wenn die Abfälle, wie Schlackenmaterial, aus dem Fabriksbetrieb hätten verwendet werden können, wesentlich geringer gewesen. Der Pülpenfänger erforderte 2500 K. 1904/05 wurde der Pülpenfänger wesentlich verbreitert, die Zahl der Bürsten erhöht, dadurch die Schnitzelteilchen in eine Blechrinne geworfen und durch einen Bagger zu den Schnitzelpressen in einer oberen Etage befördert, woselbst sie den gewöhnlichen Schnitzeln beigemengt und verwertet werden konnten. Gegenwärtig hält der Pülpenfänger täglich durch ein Feinsieb einen Waggon Schwebestoffe im ungefähren Werte von 40 K. zurück, davon sind ungefähr $^{3}/_{4}$ Teile gröbere Schnitzel und $^{1}/_{4}$ Teile Feinpülpe. Nimmt man nun an, es wäre diese Feinpülpe früher zur Vergärungsanlage gelangt und hätte dort die Körper verschlammt, so wären für 100 Tage durch den Pülpenfänger allein 25 Waggon Feinpülpe im Werte von rund 1000 K. zurückgehalten worden. — In der Folge hat sich herausgestellt, daß das Herrichten der ganzen Anlage für jede Betriebszeit die größeren Kosten verursacht. Das Beschickungsmaterial (gleichgültig, ob Koks oder Schlacke) wird während der Vergärungsprozesse wesentlich vermindert. Die organischen Säuren, die im Einlauf schon vorhanden, bis zum Ablauf in den Mengen beträchtlich ansteigen, sättigen sich mit den Basen, die sie eben aus dem

Beschickungsmaterial entnehmen, ab. Die Mengen dieses ausgelaugten Materiales sind nicht unbeträchtlich. Stellt man allein die während einer Campagne ausgelaugten Mengen an Eisen und Kalk zusammen, so ist auszurechnen, daß für 1903/04 aus den Körpern rund 50 hk Eisen und 120 hk Kalk ausgelaugt wurden, und, in allerdings geringen Mengen, werden auch andere Materialien aus dem Schlacken- und Koksmaterial entnommen. Erfahrungsgemäß hat sich herausgestellt, daß diese Einbuße des Beschickungsmaterials für die Primärkörper durch Auffüllung frischen Schlackenmateriales in einer Menge, deren Transport ungefähr 360 K. kostete, wettgemacht werden mußte. Noch größer mußte die Ergänzung in den Sekundärkörpern werden. Diese Körpermasse reduzierte sich im Laufe der Campagne um nicht weniger als $^1/_3$ des Bestandes, so daß für alle 8 Sekundärkörper die Mengen für $2^2/_3$ Körper an Schlacke aufgefüllt werden mußten. Das Reinigen der einzelnen Körper in der Zeit zwischen je 2 Betriebszeiten geht auch nicht vollständig glatt vor sich. Die oberen Schichten können durch Wassereinfüllen, Stehenlassen, bez. durch Ausfaulenlassen und weiteres Einfüllen ganz gut gereinigt werden. Die unteren Schichten jedoch müssen durch direkte kräftige Bespritzung und gleichzeitiges flüchtiges Umhacken der ganzen Masse von den anklebenden Stoffen befreit werden. Diese Arbeiten des Waschens und Bespülens dürften sich jährlich auf ungefähr 2300 K. belaufen, die Gesamtkosten der Herrichtung für jedes Jahr daher auf 3550 K. — Die täglichen Betriebskosten stellen sich gering; bei Tag sind 2 Mann, wovon der eine das Ein- und Abfüllen, der andere kleine Nebenarbeiten besorgt, bei Nacht nur 1 Mann beschäftigt. Diese 3 Mann erhalten täglich als Lohn 6,60 K. Die eigentlichen Betriebskosten für 100 Tage machen daher 660 K. aus. Zu diesem Betrage noch die Gesamtkosten für die Herstellungen hinzugerechnet, ergeben sich für jedes Jahr zur Verarbeitung von rund 190000 cbm Abwässer das Erfordernis von 4200 K. Die Reinigung von 1 cbm Abwasser kostet daher 2,2 h. — Zur Errichtung der Kläranlage für die Rübenschwemmabwässer waren 20000 K. für 5 Sedimentierbecken von je 20 m Länge, 15 m Breite und 1,5 m Tiefe nötig. Um ein normales Arbeiten dieser Sedimentierbecken zu ermöglichen, muß wöchentlich eins von den Becken gereinigt, bez. der Schlamm ausgehoben werden, was beiläufig 160 K. erfordert. Für die Campagne macht dies 2400 K. aus. Das Erfordernis für die beiden Anlagen zusammengefaßt, ergeben sich als Errichtungskosten für sämtliche Becken von 3100 qm Fläche und 3850 cbm Inhalt 80000 K. und als ständige Herrichtungs- und Betriebskosten für jede Campagne 6400 K.

Untersuchungsverfahren. Für die Bewertung des Rübensamens macht F. Strohmer (Österr. Zucker. 1905, 323) Vorschläge. — H. Plahn (Centr. Zucker. 1905, 5) macht Bemerkungen dazu.

Für Bestimmung des Zuckergehalts der Rübe empfiehlt Bohle (D. Zucker. 1905, 1617) warme Digestion. — Gonnermann (das. S. 1687) ist nicht damit einverstanden.

Konservierung von Diffusionssaft. Da nach P. Herrmann (Centr. Zucker. 1905, 771) Bleiessig und Sublimat gewisse Übelstände in ihrer Handhabung bieten, andererseits aber der durch heiße Diffusion gewonnene Rohsaft bei zweckentsprechender Probenahme eine ziemliche Haltbarkeit besitzt, so kann nur geraten werden, die Diffusionssaft-Probenahme durch häufigere Untersuchung von Einzeldurchschnittsproben über kürzere Zeiträume zu bewirken, also z. B. durch 6 Untersuchungen pro Schicht von während je 1/4 oder 1/2 Stunde genommenen Proben.

Zuckerbestimmung in Zuckerrüben. Nach A. Th. Höglund (Z. Zucker. 1905, 1048) wird Polarisationsverminderung durch die Absorption von Zucker durch die Zellsubstanz verursacht. Man erhält zu niedrige Resultate nur bei der Digestion von saftarmen oder auf eine andere Weise abnormalen Rüben, dagegen nicht bei der Digestion von frischen, saftreichen Rüben.

Für Schnitzeluntersuchungen empfiehlt Stutzer (Z. Zucker. 1905, 777) die Pelletsche Presse „Ohne Gleichen“.

Bei Rübenuntersuchungen muß man nach Laszewski (Bull. Assoc. 22, 584) aus der Lösung die Luft entfernen. — Pellet (das. 22, 579; 23, 539) empfiehlt seine kalte Digestion (D. Zucker. 1905, 1358). — Nach Saillard (J. sucre 46, 19) erhält man auch mit der Presse „Sans Pareil“ keine luftfreie Lösung.

Bei Bestimmung der Acidität des Diffusionssaftes ist nach G. Bruhns (Centr. Zucker. 1905, 83) das Verfahren von Herme nicht vorteilhaft.

Polarisation gefärbter Zuckerlösungen. M. Gonnermann (Centr. Zucker. 1905, 193) versetzt 100 cc Rohsaft mit 10 cc Bleiessig.

Die Einwirkung von Blei- und Wismutsalzen auf das Drehungsvermögen der Zucker untersuchte H. Großmann (Z. Zucker. 1905, 941), — E. Pinoff (Ber. deutsch. 1905, 3308) Farben- und Spektralreaktionen der Zuckerarten, — P. Walden (das. S. 345) das Drehungsvermögen optisch-aktiver Stoffe.

Die Abhängigkeit der spez. Drehung der Raffinose von der Temperatur, Konzentration der Lösung und fremden Stoffen untersuchte A. Pawlowski (Centr. Zucker. 1905, 522).

Polarimetrische Bestimmung des Zuckers. F. G. Wiechmann (Z. Zucker. 1905, 1134) bespricht eine Abhandlung von Watts und Tempany.

Das Krausesche Verfahren zur Bestimmung des Zuckers in Zuckerrüben ist nach A. v. Sigmond (Österr. Zucker. 1905, 45) für Rübenzüchter empfehlenswert.

Apparate zur Untersuchung von Rohzucker beschreibt O. Schrefeld (Z. Zucker. 1905, 1005).

Die Bestimmung des spez. Gewichtes der Raffinade geschieht nach J. Kortowski (Z. Zucker. 1905, 858) durch Eintauchen in Quecksilber.

Die Trennung reduzierender Zuckerarten geschieht nach E. Votocek und R. Vondracek (Z. Böhmen 29, 225) mittels aromatischer Hydrazine.

Die kolorimetrische Invertzuckerbestimmung durch Kochen mit Natron ist nach Sliosberg (Bull. Assoc. 22, 1340) unbrauchbar.

Die Asche verschiedener Zucker untersuchte A. Vermehren (Centr. Zucker. 1905, 716):

	Ungeschwefelte Zucker		Geschwefelte Zucker	
	I	II	III	IV
Kohlensaure Asche.				
Kohlensaures Kalium . . .	0,6588	0,5155	0,6383	0,6085
„ Natrium . . .	0,1680	0,0752	0,0965	0,0930
Chlorkalium	0,0596	0,0447	0,0745	0,1043
Schwefelsaures Kalium . . .	0,0447	0,0775	0,0939	0,2618
Kohlensaures Calcium . . .	0,0191	0,0864	0,1071	0,0845
„ Magnesium . .	Spur	Spur	Spur	Spur
Eisenoxyd	—	—	—	—
Unlösliches	Spur	0,0107	0,0072	—
	0,9432	0,8100	1,0175	1,1471
An organische Säuren gebunden, Proz. des Zuckers.				
Kaliumoxyd	0,4487	0,3511	0,4348	0,4110
Natriumoxyd	0,0941	0,0440	0,0564	0,0544
Calciumoxyd	0,0107	0,0484	0,0599	0,0478
Magnesiumoxyd	Spur	Spur	Spur	Spur

Die Bestimmung des schädlichen Stickstoffes in der Rübe und in Zuckerfabriksprodukten geschieht nach K. Andrlik (Z. Böhmen 29, 513) durch Fällen mit Kupferhydroxyd.

Die Bestimmung des Betains in Zuckerfabriksprodukten geschieht nach V. Stanek (Z. Böhmen 29, 410) durch Fällen mit Kaliumtrijodid. — Nach demselben (das. S. 217) kann Betain in gewissen Mengen verfüttert werden. — Derselbe (das. 30, 9 u. 113) beschreibt die Stickstoffbestimmung in Aminsäuren und die Bestimmung des Cholins.

Die Viskosität der Zuckerlösungen und Sirupe bespricht ausführlich Fouquet (Bull. Assoc. 22, 1186).

Koeffizient und Quotient der Raffineriemelassen bespricht J. Segalevic (Österr. Zucker. 1905, 100 u. 328); alle Hypothesen über Melassequotienten sind unzuverlässig.

Den Einfluß der Rendementhöhe auf die Rentabilität der Fabrikation und Raffination des Rohzuckers erörtert Wennekes (Centr. Zucker. 1905, 1141). Man muß bei der Anwendung zur Wertbestimmung der Rohzucker drei Voraussetzungen machen: 1) Das Endprodukt der Raffinationsarbeit ist immer eine wirkliche Melasse. 2) Die melassebildende Kraft des anorganischen und des organischen Nichtzuckers ist nur abhängig von ihrer Quantität, nicht von ihrer Qualität. 3) Die Verarbeitungskosten sind unabhängig von der physikalischen und chemischen Beschaffenheit des Rohzuckers.

Die Bewertung des Rohzuckers bespricht Ch. Mrasek (Österr. Zucker. 1905, 324). — Nach Th. Koydl (Österr. Zucker. 1905, 54 u. 183) ist eine Rentabilitätsrechnung für Rohzucker unter der Annahme der unbedingten Ausbringbarkeit des vollen Aschenrendements (ohne Osmose) ziemlich wertlos, da das Aschenrendement zur wirklichen Ausbringbarkeit in gar keiner (seit vielen Jahren nicht einmal in einer zufälligen) Beziehung steht und in Einzelfällen bedeutende Unterausbeuten, aber auch Überausbeuten möglich sind. — Die Frage, ob hoch- oder niedrigrendierende Rohzucker sich dem Raffineur besser bezahlen, kann in dieser allgemeinen Form überhaupt nicht beantwortet werden; es kann dies nur unter Berücksichtigung der Zusammensetzung fallweise, mit gewissen Vorbehalten auf Basis zulässiger Annahmen, für denjenigen Betrieb geschehen, welchem die Zahlen für die unvermeidlichen Annahmen entnommen sind. — Die zu machenden Annahmen sind: Höhe der Verluste an Polarisation und Trockensubstanz sowie Quotient der Restmelasse. Die Verluste sind beim Betrieb ohne Osmose geringer und werden mit steigender Intensität des Osmosebetriebes größer. — A. Gröger (das. S. 87) macht Bemerkungen dazu. Nicht allein bei der Annahme einer Ausbeute gleich dem Rendement, sondern auch dann, wenn man die jeweilig zu erhoffende Ausbeute unter der Annahme eines bestimmten Polarisationsverlustes, Trockensubstanzverlustes und Melassequotienten berechnet und auch dann, wenn man für alle diese Zahlen die von Koydl angegebenen Werte einsetzt, endlich auch dann, wenn man den Berechnungen die von Koydl angeführten Analysen von Erst- und Nachprodukten zu grunde legt, ergibt sich, daß die Raffinerie unter sonst gleichen Verhältnissen ihre Weißausbeute um so teurer bezahlt, je höher rendierende Rohzucker sie kauft. Dieser Satz verliert seine Gültigkeit erst bei hohen Zuckerpreisen und gleichzeitig niedrigen Melassepreisen, ein Verhältnis, das wohl schwerlich auf die Dauer haltbar ist und daher auch nicht als normal angesprochen werden kann. — Auch die Frage, in welcher die Angaben Koydls mit denen Grögers differieren, nämlich, ob während des Raffinationsprozesses Nichtzucker zuwächst oder nicht, ist, immer ansonsten gleiche Verhältnisse vorausgesetzt, darauf ohne Einfluß.

Bewertung der Rohzucker. Nach Molenda (Österr. Zucker. 1905, 216) läßt sich die Frage, ob hoch- oder niedrigrendierende Rohzucker sich dem Raffineur besser bezahlt machen, in dieser allgemeinen

Form überhaupt nicht beantworten; es kann dies nur unter Berücksichtigung der Zusammensetzung fallweise, mit gewissen Vorbehalten auf Basis zulässiger Annahmen für denjenigen Betrieb geschehen, welchem die Zahlen für die unvermeidlichen Annahmen entnommen sind, jedoch werden, bei halbwegs normalen Polarisationen und wenn nicht besonders extreme Verhältnisse von Asche zu Organischem vorliegen (da die Preise von Zucker und Melasse in einem gewissen Zusammenhang stehen), im allgemeinen die niedrigrendierenden Zucker auch die vorteilhafteren sein, besonders bei einem Betriebe mit Osmose. — Bei gleichen Polarisationen und gleichen Rendements ist jener Rohzucker der günstigere, der ein günstigeres Verhältnis von Asche zum Organischen aufweist. — Bei gleichem Rendement und gleichem Verhältnisse des Organischen zur Asche ist nicht immer jener Zucker der vorteilhaftere, der eine höhere Polarisation aufweist. In der Mehrzahl der Fälle dürfte sich aber der höher polarisierende Zucker als der günstigere erweisen und nur dann, wenn die Verhältniszahl des Organischen eine recht ungünstige ist, wird das Gegenteil eintreten. Speziell bei den diesem Punkte zu grunde gelegten Verhältnissen ist Vorsicht geboten und eine fallweise Beurteilung am Platze, weil hier Betriebsart und Betriebsergebnisse u. dgl. von besonders einschneidender Bedeutung sind. — Die Verarbeitung von Nachprodukten, besonders solcher von körniger Beschaffenheit und niedrigem Rendement ist fast immer von Vorteil; derselbe erhöht und vermindert sich entsprechend ihrer Zusammensetzung gemäß den vorhergehenden Punkten. Osmosearbeit ist besonders geeignet, die Vorteile, welche Nachproduktenverarbeitung bietet, wesentlich zu steigern. Nichtsdestoweniger werden viele Fabriken anzutreffen sein, welche, in Anbetracht der zu erzeugenden Weißwarenmarken, aus Kalkulationsrücksichten von der Verarbeitung von Nachprodukten absehen werden. — So lange man nicht die Zusammensetzung des organischen Nichtzuckers (bez. des Nichtzuckers überhaupt) und dessen Verschiedenheit in den einzelnen Campagnen, sowie seinen Einfluß auf die Kristallisation des Zuckers kennt, so lange wird auch die Bewertung des Rohzuckers für den Raffineriebetrieb nur auf supponierten Annahmen beruhen, welche wohl meist interessant, fast immer aber nur für einen bestimmten Betrieb und da vielleicht auch nur innerhalb gewisser Grenzen Geltung haben werden. — Die bekannte Tatsache, daß das übliche Aschenrendement als Wertmesser für den Raffineriebetrieb völlig ungeeignet ist, gewinnt im Angesichte des heurigen Betriebsjahres verschärfte Bedeutung. Es wäre an der Zeit, sich von demselben abzuwenden und einen gerechteren Bewertungsmodus anzustreben.

Stati

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet (Vgl. J. 1904,

Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	I. Es sind im Betriebsjahre 1904/05 (1. Sept. 1904 bis 31. Aug. 1905) verarbeitet worden: Rohe Rüben	Rohzucker	Verbrauchszucker	Zucker-Abläufe: im ganzen	Hiervon wurden entzuckert mittels der Ausscheidung	der Strontian-Verfahren
						a) Rüben-	
Ostpreussen	2	384 405	14	—	—	—	—
Westpreussen	17	4 689 250	7 000	—	—	—	—
Brandenburg	13	3 477 709	17 033	—	—	—	—
Pommern	11	4 983 224	417	—	—	—	—
Posen	20	10 011 464	28 677	—	—	—	—
Schlesien	53	10 794 884	687 293	4 794	13 958	13 958	—
Prov. Sachsen	106	27 207 035	514 776	1 027	12 658	12 658	—
Schleswig-Holstein	2	193 700	—	—	—	—	—
Hannover	42	10 481 289	9 241	7	—	—	—
Westfalen	5	1 216 170	1 844	1 788	—	—	—
Hessen-Nassau	2	548 900	112	—	—	—	—
Rheinland	10	4 148 280	198 875	—	37 175	37 175	—
Königreich Preussen	283	78 136 200	1 465 272	7 616	63 791	63 791	—
Bayern	3	1 200 515	13 398	—	—	—	—
Sachsen	4	822 521	40 619	464	—	—	—
Württemberg	4	776 361	152 862	101 136	—	—	—
Baden und Elsass-Lothringen	2	663 470	176 770	110	—	—	—
Hessen	5	1 618 680	6 838	16 777	—	—	—
Mecklenburg	12	4 499 198	28	—	—	—	—
Thüringen	7	1 650 977	—	—	9 022	9 029	—
Braunschweig	30	6 923 982	4 576	3 758	7 812	—	—
Anhalt	24	4 420 211	27 528	—	—	—	—
Zusammen 1904/1905	374	100 712 115	1 887 886	129 856	80 625	72 818	—
						b) Zucker-	
Westpreussen und Pommern	3	—	1 585 506	22 701	—	—	—
Schlesien	3	—	320 134	370	—	—	—
Prov. Sachsen	9	—	3 881 417	350	—	—	—
Schleswig-Holstein	2	—	797 946	152	—	—	—
Hannover	2	—	15 639	725	—	—	—
Westfalen	2	—	18 210	4 561	—	—	—
Rheinland	8	—	598 599	14 488	—	—	—
Königreich Preussen	29	—	7 217 411	43 347	—	—	—
Bayern	2	—	915 480	—	—	—	—
Sachsen	3	—	9 782	33 752	—	—	—
Braunschweig	5	—	407 535	15 727	—	—	—
Hamburg	6	—	8 261	54	—	—	—
Andere Bundesstaaten	3	—	653 406	—	—	—	—
Zusammen 1904/1905	48	—	9 211 875	92 880	—	—	—
					c) Melasse-Ent-		
Königreich Preussen	3	—	130 433	—	926 609	—	926 609
Braunschweig, Thüringen, Anhalt	3	—	412 425	21 342	1 022 425	—	1 022 425
Zusammen 1904/1905	6	—	542 858	21 342	1 949 034	—	1 949 034
					Zucker-Fabriken		
Im deutschen Zollgebiet	428	100 712 115	11 642 619	244 078	2 029 659	72 818	1 949 034
Dagegen im Vorjahre	436	126 770 989	12 798 818	289 047	2 338 467	72 770	2 265 697

stik.

während des Betriebsjahres 1. September 1904 bis 31. August 1905.
282.)

(Mengen in hk = 100 k.)

II. Es sind im Betriebsjahre 1904/1905 gewonnen worden

Rohzucker aller Produkte	Verbrauchszucker: Kristall-zucker	granulierter Zucker	Brot-zucker	Platten-, Stangen- und Würfel-zucker	gemahlene Raffinade	gemahlener Melis	Zusammen
zucker-Fabriken.							
59 091	92	—	—	—	—	—	92
676 980	40 035	—	—	—	—	6 007	46 046
490 480	365	—	—	—	5 039	42 509	48 034
748 070	9 971	232	—	—	—	6 376	16 579
1 519 423	4 265	327	—	—	12 433	12 437	93 992
1 328 568	26 688	99 557	84 672	80 727	389 067	99 539	869 059
3 692 647	247 773	314 360	1	19 511	32 133	142 044	766 061
29 496	100	—	—	—	—	—	100
1 392 030	155 617	—	—	529	2 039	10 346	169 269
105 088	69 187	—	—	3 618	—	—	72 755
80 921	577	—	—	—	—	—	577
499 728	76 114	13 149	10 768	117 888	23 508	—	267 554
10 610 167	630 734	427 625	95 441	222 273	464 219	319 258	2 350 118
168 914	1 306	—	12 786	9 105	2 810	3 253	30 190
112 090	—	—	—	—	3 493	31 912	41 911
120 788	9 930	—	78 454	50 382	22 148	184	230 440
7 395	38 682	—	71 279	98 294	34 271	—	244 700
178 847	50 280	—	—	4 713	9 151	—	64 144
596 818	22 794	13 694	—	—	—	9 463	45 951
238 148	6 968	—	—	—	—	—	6 968
980 705	34 787	—	—	1 794	11 814	—	48 395
545 686	17 504	33 852	38 126	—	1 264	11 541	101 079
13 547 068	812 985	475 171	291 086	383 561	549 170	375 561	2 163 896
Raffinerien.							
13 515	—	718 910	186 582	108 279	214 999	224 260	1 420 058
4 053	—	26 760	60 995	7 437	131 161	55 824	282 767
16 958	284 857	1 307 682	382 149	487 611	389 236	530 668	3 561 139
—	14 081	248 842	42 029	182 673	95 708	136 471	733 389
—	—	—	—	—	—	—	16 036
—	—	153	—	—	—	—	22 351
—	61 323	127 752	80 103	151 139	60 481	12 581	553 607
34 256	360 261	2 419 099	701 858	932 139	891 585	959 804	6 589 347
—	118 456	—	155 092	391 769	112 434	6 019	843 280
—	7 610	—	945	7	1 210	14	38 481
2 701	46 709	3 339	97 268	22 107	181 158	76 853	383 373
—	—	—	—	—	—	—	6 650
—	34 473	226 842	98 763	108 259	37 725	97 514	607 488
37 227	567 509	2 649 280	1 053 926	1 454 281	1 174 112	1 140 204	8 468 569
zuckerungs-Anstalten.							
56 623	365 464	—	—	—	—	75 158	440 627
34 718	247 443	4 856	17 330	52 713	48 038	397 258	790 188
91 346	612 907	4 856	17 330	52 713	48 038	472 416	1 230 815
überhaupt.							
13 675 581	1 993 401	3 129 307	1 362 342	1 893 555	1 771 320	1 988 181	12 868 280
16 653 525	2 075 889	3 564 869	1 451 678	2 177 750	1 936 192	2 004 437	14 105 535

Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der Betriebe	Dampfmaschinen		An Rüben wurden im Betriebsjahre 1904/1905 verarbeitet	An Rohzucker wurden gewonnen		Zur Herstellung von 1 k Rohzucker waren Rüben erforderlich
		Zahl	Pferdestärken		im ganzen	durchschnittlich auf 1 hk Rüben	
				t	t	k	k
Ostpreußen	2	27	684	38 441	5 918	15,39	6,50
Westpreußen	17	249	6 250	468 925	72 114	15,38	6,51
Brandenburg	13	199	5 114	347 771	52 683	15,15	6,60
Pommern	11	216	6 967	498 322	76 107	15,27	6,55
Posen	20	415	14 309	1 001 146	159 518	15,93	6,28
Schlesien	53	744	21 865	1 079 483	159 357	14,76	6,77
Prov. Sachsen	106	1620	33 748	2 720 704	402 791	14,80	6,75
Schleswig-Holstein	2	23	890	19 370	2 961	15,28	6,54
Hannover	42	612	14 366	1 048 123	157 091	14,99	6,67
Westfalen	5	75	2 468	121 617	18 269	15,02	6,66
Hessen-Nassau	2	40	655	54 890	8 145	14,84	6,74
Rheinland	10	187	4 468	414 828	59 813	14,42	6,94
Königreich Preußen	283	4407	111284	7 813 620	1 174 767	15,03	6,65
Bayern	3	42	2 070	120 052	17 907	14,92	6,70
Sachsen	4	63	1 545	82 252	11 752	14,29	7,00
Württemberg	4	65	1 790	77 636	11 160	14,37	6,96
Baden und Elsaß-Lothringen	2	19	600	66 347	10 239	15,43	6,48
Hessen	5	54	2 271	161 868	22 264	13,75	7,27
Mecklenburg	12	203	6 335	449 920	64 738	14,39	6,95
Thüringen	7	87	2 142	165 098	24 589	14,89	6,71
Braunschweig	30	424	8 794	692 398	102 573	14,81	6,75
Anhalt	24	369	7 580	442 021	63 047	14,26	7.01
Überhaupt im deutschen Zollgebiet 1904/1905	374	5733	144411	10 071 212	1 503 036	14,92	6,70
Dagegen 1903/1904	384	5824	140295	12 677 099	1 822 491	14,38	6,96

Grosshandelspreise von Zucker und Melasse im Betriebsjahre 1904/1905 (1. September 1904 bis 31. August 1905).

Nach den Ermittelungen der Handelskörperschaften.

(Preise für Rohzucker ohne, für Verbrauchszucker mit Verbrauchsabgabe.)

Handels-Plätze und Sorten	1904		1905				Im Durchschnitt	
	September	November	Januar	März	Mai	Juli	1904/05	1903/04
Rohzucker (88 Proz. Ausbeute) — 1 hk in Mark.								
Braunschweig Korn-	22,15	26,60	31,25	—	—	—	25,74	16,57
Halle a. S.	22,20	—	—	—	—	—	—	17.19
Köln heller Korn-	23,42	27,06	32,72	30,52	25,38	22,85	26,71	18,93
Magdeburg I Erzeugnis Korn-	22,13	26,23	31,21	28,80	23,60	21,90	25,15	17,38
Stettin	22,50	26,50	30,40	29,10	24,70	22,20	25,76	17,75
Verbrauchszucker — 1 hk in Mark.								
Braunschweig ff. Melis (Brot)	42,75	47,60	52,00	52,00	45,50	44,50	47,74	38,54
Köln, mit kleinen Etiketten	44,12	48,75	54,00	52,15	47,50	45,50	48,50	39,96
Magdeburg I (Brot)	42,10	46,00	51,38	—	44,50	41,88	45,81	38,27
Stettin I (Brot)	43,75	48,00	52,50	51,50	46,50	43,50	47,46	39,07
Melasse — 1 hk in Mark.								
Magdeburg zu Brennzwecken	8,27	9,15	9,48	8,90	7,78	7,25	8,43	5,92

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben.

Betriebsjahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben		Von den Fabriken gewannen den Saft mittels		An Rüben wurden verarbeitet	Die Verarbeitung der Rüben erfolgte in 12stündigen Arbeitsschichten:	In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Produkte	Zur Herstellung von 1 k Rohzucker waren an Rüben erforderlich
		Zahl	mit zusammen Pferdestärken	Diffusion	anderer Verfahren	hk		hk	hk	k
1885/86	399	4188	57 194	395	4	70 708 168	65 642	1077	8 081 049	8,75
1890/91	406	4716	68 691	403	3	106 233 194	79 138	1342	12 844 853	8,27
1895/96	397	5320	97 977	397	—	116 728 164	59 417	1965	15 375 220	7,68
1896/97	399	5446	105 788	399	—	137 216 014	68 757	1996	17 388 846	7,90
1897/98	402	5563	114 211	402	—	136 978 915	63 442	2159	17 552 287	7,80
1898/99	402	5630	120 465	402	—	121 506 422	56 621	2146	16 270 718	7,48
1899/1900	399	5645	126 349	399	—	124 393 014	56 381	2208	16 912 576	7,37
1900/1901	395	5738	128 772	395	—	132 539 089	58 430	2268	18 747 150	7,07
1901/1902	395	5789	134 567	395	—	160 128 668	65 342	2451	21 823 605	7,34
1902/03 (13 Mon.)	393	5811	138 020	1) 393	—	112 709 776	48 591	2320	16 454 435	6,85
1903/1904	384	5824	140 295	2) 384	4	126 770 989	49 230	2575	18 224 910	6,96
1904/1905	374	5733	144 411	3) 374	7	100 712 115	39 711	2536	15 030 358	6,70

1) Bei einer Fabrik $^2/_3$ Diffusion, $^1/_3$ Steffensches Reinsaftverfahren. — 2) In vier Fabriken ist neben dem Diffusionsverfahren mit dem Steffenschen Brühverfahren gearbeitet. — 3) Neben dem Diffusionsverfahren wurde in zwei Fabriken mit dem Preßverfahren, in fünf Fabriken mit dem Steffenschen Brühverfahren gearbeitet.

Gewinnung, Einfuhr, Ausfuhr, Verbrauch und Abgabenertrag von Zucker. (Mengen in hk = 100 k).

Betriebsjahre	Zahl der Rübenzuckerfabriken	Zahl der Zuckerraffinerien	Zahl der Melasse-Entzuckerungsanstalten	Zahl der Betriebsanstalten überhaupt	In diesen Betriebsanstalten wurde im ganzen gewonnen, in Rohzucker berechnet	Zur Herstellung von 1 hk Rohzucker waren durchschnittlich an Rüben erforderlich ¹)	Einfuhr von Zucker aus dem Auslande in Rohzucker berechnet	Ausfuhr nach dem Auslande: in Rohzucker berechnet	Ausfuhr nach dem Auslande: Sirup und Melasse	Zum inländischen Verbrauch sind in den freien Verkehr gesetzt worden in Rohzucker berechnet
1895/1896	397	55	6	458	16 370 573	7,13	14 215	9 581 284	400 113	7 443 666
1896/1897	399	51	6	456	18 212 232	7,53	15 325	12 375 214	260 450	5 618 820
1897/1898	402	50	6	458	18 443 996	7,43	12 988	10 418 012	65 768	7 082 375
1898/1899	402	49	6	457	17 224 291	7,05	12 003	10 102 977	68 621	7 570 983
1899/1900	399	48	6	453	17 954 785	6,93	12 389	9 761 645	48 593	8 503 034
1900/1901	395	47	6	448	19 791 183	6,70	13 473	11 442 503	14 969	7 753 157
1901/1902	395	46	6	447	23 022 464	6,96	19 195	12 164 864	30 682	7 454 396
1902/1903 (13 Monate)	393	45	6	444	17 890 700	6,30	21 409	11 791 195	81 158	8 119 528
1903/1904	384	46	6	436	19 211 365	6,60	68 623	8 736 234	19 521	11 371 886
1904/1905	374	48	6	428	16 054 378	6,27	64 067	7 665 208	12 631	9 660 139

1) Diese Berechnung umfaßt die Gewinnung sämtlicher Zuckerfabriken, während in Übers. S. 236 und 237 die Rüben verarbeitenden Fabriken allein berücksichtigt sind.

Betriebs-jahre	Bevölkerungs-Ziffer für die Mitte des Betriebsjahres	Auf den Kopf der Bevölkerung entfallen in Rohzucker berechnet	Abgabenertrag in 1000 Mk. Reinertrag	Auf den Kopf der Bevölkerung Mk.
1895/96	52 569 000	12,34	103 701	1,97
1896/97	53 254 000		86 894	1,63
1897/98	54 168 000	13,07	100 871	1,86
1898/99	54 938 000	13,78	109 233	1,99
1899/1900	55 835 000	15,23	126 724	2,27
1900/1901	56 697 000	13,67	115 691	2,04
1901/1902	57 478 000	12,97	103 593	1,80
1902/1903 (13 Monate)	58 512 000	13,88	117 593	2,01
1903/1904	59 482 000	19,13	129 707	2,18
1904/1905	60 131 000	16,07	121 734	2,02

Zuckerproduktion der Erde (für 1905/06 geschätzt):

	1905/1906	1904/1905	1903/1904	1902/1903
Deutschland	2 375 000 t	1 605 400 t	1 921 100 t	1 750 700 t
Österreich	1 467 700	881 500	1 158 800	1 050 900
Frankreich	1 019 800	614 800	794 400	823 600
Rußland	1 001 800	930 600	1 160 700	1 169 600
Belgien	326 000	170 800	202 800	200 000
Holland	201 000	136 600	123 500	102 400
Schweden	121 000	84 100	107 300	73 400
Dänemark	66 500	44 900	47 000	37 000
Andere Länder	225 000	200 000	230 000	210 000
Europ. Rübenzucker zusammen	6 803 800	4 768 600	5 745 600	5 417 600
Rohrzuckerernten	4 947 500	4 627 800	4 244 200	4 163 900
Vereinigte Staaten Rübenzucker	285 000	209 700	208 100	195 500
Zusammen	12 036 300	9 606 100	10 197 900	9 777 000

Die Zuckerproduktion hat also gewaltig zugenommen.

Rübenzuckerindustrie in den Vereinigten Staaten nach Willett & Gray. Die Erzeugung für 1905/06 beruht auf Schätzung.

	Fabriken in Betrieb	Erzeugung
1905/06	53	285 000 tons
1904/05	51	209 722
1903/04	53	208 135
1902/03	44	195 463
1901/02	39	163 126
1900/01	34	76 859
1899/00	31	72 944
1898/99	15	32 471
1897/98	9	40 399
1896/97	7	37 536
1895/96	6	29 220
1894/95	5	20 092
1893/94	6	19 550
1892/93	6	12 018

Die Rübenzuckerindustrie Frankreichs 1888/89 bis 1904/05.

Betriebsjahr	In Betrieb befindliche Fabriken	Rübenverarbeitung hk	Zuckerproduktion in Rohzuckerwert hk	Rüben erforderlich zu 1 k Rohzucker k	Pferdekr. der Betriebsmaschinen	Kohlenverbrauch hk
1888/89	380	42 229 675	4 583 598	9,21	43 561	8 405 219
1889/90	373	66 760 518	7 770 731	8,59	44 311	13 419 010
1890/91	377	64 999 067	6 836 023	9,51	47 894	11 407 527
1891/92	368	56 288 044	6 420 237	8,76	48 685	9 654 086
1892/93	368	54 728 917	5 815 177	9,41	51 795	8 913 137
1893/94	370	52 501 922	5 719 875	9,17	51 476	8 381 050
1894/95	367	71 377 368	7 827 268	9,12	54 694	10 619 520
1895/96	356	54 114 841	6 596 076	8,20	54 941	8 079 319
1896/97	358	67 650 002	7 428 290	9,10	59 783	9 929 568
1897/98	343	64 020 582	8 111 861	7,89	60 793	9 318 845
1898/99	344	61 056 148	9 198 912	7,45	65 209	8 757 850
1899/00	339	73 944 760	9 657 784	7,65	67 607	10 261 408
1900/01	334	87 174 392	11 558 823	7,54	69 883	11 777 107
1901/02	332	93 508 517	11 688 118	8,00	75 561	12 061 880
1902/03	319	62 669 464	8 623 980	7,26	76 089	8 138 668
1903/04	292	65 050 485	8 080 951	8,05	73 394	8 001 822
1904/05	270	46 694 548	6 252 625	7,45	73 379	5 803 572

Rohrzucker.

Untersuchungen und Neuerungen der Rohrzuckerindustrie. Den ausführlichen Berichten von W. Krüger im Centralbl. f. Zuckerindustr. 1905 seien folgende Angaben entnommen. Der Anbau von Zuckerrohr und verschiedene Krankheiten desselben wird besprochen (das. S. 88 u. 165). — Zuckerrohr enthält nach Wiley keine Glykose.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes im Rohrzucker empfiehlt Prinsen Geerligs die Probe 2 Stunden lang bei 103 bis 107° zu trocknen.

Den Einfluß der Korngröße auf den Rückgang des Zuckers untersuchte Winter. Er schied 4 größere, gut gemischte Zuckermuster durch Absieben in je 2 Muster, ein grobkörniges (über 1 mm) und ein feinkörniges (unter 1 mm). Die in versiegelten Glasflaschen bewahrten Muster waren nach 6 Wochen noch unverändert sowohl bei dem grob- wie bei dem feinkörnigen Material, dagegen hatte der Zucker bei Aufbewahrung in cylindrischen Körben von 10 cm Durchmesser aus feinmaschigem Kupferdrahtnetz in allen Fällen einen mehr oder minder großen Zurückgang in der Polarisation unter bedeutender Zunahme des Glykose- und Wassergehaltes erlitten. Diese Veränderung war in einem Falle bei dem feineren Korn eine geringere als bei dem gröberen, in zwei

Fällen war sie bei beiden Korngrößen etwa gleich und in einem vierten Falle war sie bei dem feinen Korn erheblich größer als bei dem gröberen.

Herstellungskosten des Rohrzuckers auf Java. Nach Engelberts (Archief 1902, 569) stellt sich der Produktionspreis des Javazuckers auf rund 6,50 fl. oder 8,79 Mk. pro Centner (1 fl. = 1,67 Mk., 1 Pikol = 1,235 Ctr. gerechnet). Die Industrie wird, will sie weiter der Konkurrenz durch die Zuckerrübe mit Erfolg die Stirn bieten, sich noch mehr wappnen müssen; die Java-Zuckerfabriken arbeiten im Durchschnitt noch nicht billig genug, um selbst bei einem Verkaufspreise von z. B. 6 fl. den Kampf mit Erfolg aushalten zu können. Es liegt in der Natur der Sache, daß bei einem Verkaufspreise von 6 fl. noch manche Fabrik auskommen wird. Es ist aber auch eine Tatsache, daß von 111 Fabriken 70 für einen Herstellungspreis unter 6 fl. arbeiteten, während die 41 anderen, also beinahe 40 Proz. von 6,00 bis 6,85 fl. pro Pikol im Jahre 1900 ausgaben. Für einen nicht geringen Teil der Pflanzer sieht es also weit entfernt von rosenfarben aus. — Der Markt auf Java notierte, als vorstehend abgehandelter Artikel geschrieben wurde, für den Pikol dortgängiger Ware 5,25 fl., zur Zeit aber nur noch 4,70 fl. (Centr. Zucker. 1905, 526.)

Die Java-Zuckerproduktion schätzt Dickhoff (Archief 1903, 981) auf Grund der von 141 Unternehmungen gemachten Angaben für die Ernte auf: 15 297 590 Pikol = 944 798 Tons.

Behandeln von Zuckerrohr. Nach M. Lorenz (Am. Pat. Nr. 780 612) wird das Zuckerrohr zunächst einem Walzwerk zugeführt, um es für die erste Mühle vorzubereiten. Das Rohr durchläuft dann außer dieser ersten Mühle noch drei andere. Die Mühlen sind hintereinander aufgestellt und durch Transportbänder miteinander verbunden. Eine jede Mühle preßt aus dem Rohre bez. aus der Bagasse weniger Saft als die vorhergehende. Die von der letzten Mühle zur vorletzten gelangende Bagasse wird mit reinem Wasser angefeuchtet. Der in der letzten Mühle ausgepreßte Saft ist somit verdünnt und er wird zur Maceration der von der zweiten zur dritten Mühle übergehenden Bagasse benutzt. Der in der dritten Mühle gewonnene Saft dient zur Maceration des in der ersten Mühle zerquetschten Rohres. Um dieses zu erreichen, wird das Gehäuse des kontinuierlichen Saftsiebes in drei Abteilungen geteilt, so daß der von der dritten und vierten Mühle kommende Saft in getrennten Räumen gesammelt wird, während der von dem Vorwalzwerk, der ersten und zweiten Mühle kommende Saft in einem dritten Gefäß aufgefangen wird.

Zum Konservieren von Rohrzuckersaft genügt nach Maxwell (Intern. Sugar 1905, 138) 1 Proz. Formaldehyd nicht, dagegen erhalten 4 cc Bleiessig oder 0,01 g Sublimat auf 100 cc die Säfte bis 72 Stunden unverändert.

Die Bagassen-Diffusion nach Naudet soll sich gut bewähren (J. sucre 46, 9; Intern. Sugar 7, 326).

Die Rohrzuckerindustrie in Martinique und Guadeloupe hat bei den jetzigen Zuckerpreisen mit großen Schwierigkeiten zu

kämpfen (Sucr. ind. 66, 452 u. 457), desgl. in Réunion (J. sucre 46, 44). Dagegen lauten die Angaben für Kuba günstig (Sucr. ind. 66, 547). — Ungünstig ist die Lage in Westindien, wegen Unwissenheit der Betriebsleiter, mangelhafter Einrichtung (Intern. Sugar 1905, 15) und schwierigem Arbeiterverhältnisse, wegen Vertreibung der farbigen Arbeiter (Sucr. ind. 66, 51). — Auch die Rohrzuckerfabriken in Mauritius arbeiten ungünstig (J. sucre 47, 23; Sucr. ind. 66, 47).

Rohrzuckermelasse enthält nach Prinsen-Geerligs (Intern. Sugar 7, 572) oft kein Natron, meist nur 0,05 bis 0,15 Proz., selten bis 0,25 Proz. neben 3,5 bis 4,5 Proz. Kali.

Kolonialmelasse will H. Pellet (Bull. Assoc. 22, 744 u. 921) zur Untersuchung mit Chlorkalk und essigsaurem Blei klären. Die Untersuchung des Zuckerrohres wird dann ausführlich beschrieben.

Eine ungewöhnliche Form von Rohrzuckerkristallen beschreibt O. Schneider (Z. Zucker. 1905, 444).

Kolonialzucker und Rübenzucker. Gutachten von Richardson und Morris sind sonderbar (Centr. Zucker. 1905, 577).

Schätzung der Kolonialzuckerernten
am 8. März 1906 nach Willett & Gray, New-York (in Tons).

	1905/1906	1904/1905	1903/1904
Vereinigte Staaten, Louisiana	300000	335000	215000
Texas	12000	15000	19800
Portoriko	210000	145000	130000
Hawaii	370000	380576	328103
Kuba (Ernte)	1300000	1163258	1040228
Britisch-Westindien:			
Trinidad (Ausfuhr)	35000	28000	44058
Barbados (Ausfuhr)	42000	41000	58081
Jamaika (Ausfuhr)	18000	16000	14255
Antigua und St. Kitts	19000	19000	19000
Französisch-Westindien:			
Martinique (Ausfuhr)	33000	29000	23936
Guadeloupe	36000	36000	35976
Dänisch-Westindien:			
St. Croix	13000	11000	13000
Haïti und San Domingo	50000	47000	47000
Kleine Antillen (oben nicht angeführte)	13000	13000	13000
Mexiko (Ernte)	105000	115000	107547
Central-Amerika:			
Guatemala (Ernte)	8000	8000	7640
San Salvador (Ernte)	7000	7000	6300
Nicaragua (Ernte)	5000	4500	4235
Costa Rica (Ernte)	3000	3500	3275
Süd-Amerika:			
Britisch-Guyana, Demerara (Ausfuhr)	115000	101278	113282
Holländisch-Guyana, Surinam (Ernte)	13000	13000	13000
Venezuela	3000	3000	3000
Peru (Ernte)	150000	150000	147000
Argentinische Republik (Ernte)	125000	126550	142895
Brasilien (Ernte)	275000	195000	197000
Amerika	3260000	3007248	2746611

Asien:			
Britisch-Indien (Ausfuhr)	15000	30000	15000
Java (Ernte)	993900	1008900	885561
Japan	—	—	—
Philippinen (Ausfuhr)	135625	106875	84000
Asien	1144525	1145775	984561
Australien und Polynesien:			
Queensland	150000	147688	91828
Neu-Südwales	20000	20000	21500
Fidschi-Inseln (Ausfuhr)	50000	47000	50000
Australien und Polynesien	220000	214688	163328
Afrika:			
Egypten (Ernte)	65000	60000	60000
Mauritius	200000	142101	220589
Réunion	30000	30000	41117
Afrika	295000	232101	322706
Europa:			
Spanien	28000	28000	28000
Schätzung der Gesamtproduktion	4947000	4627812	4244206

Mehl und Brot.

Die Mehlausbeute ist nach O. Bastecky (Landw. Inst. Halle 1904) bei den kleinen Roggenkörnern etwas geringer; wenn man sie aber so weit steigert wie bei den großen Körnern, so leidet darunter etwas die Backfähigkeit und die äußere Brotqualität; dagegen bleibt der Nährstoffgehalt dieses etwas geringeren Brotes zum mindesten gleich, wenn er nicht besser ist als derjenige des besseren Brotes, während die aus dem kleinen Korne gewonnene Kleie einen höheren Futterwert besitzt als die aus der anderen Kornsorte.

Gliadin, die in Alkohol löslichen Eiweißstoffe des Weizenmehles, untersuchte Abderhalden (Z. physiol. 44, 276).

Wirkung von Ozon auf Weizenmehl. Versuche von K. Brahm (Z. Unters. 8, 669) ergaben, daß das in Amerika und England vielfach ausgeführte Bleichen von Mehl mit Ozon eine starke Schädigung der Backfähigkeit bedingt. Außerdem nimmt das Mehl und sogar das daraus hergestellte Gebäck einen unangenehmen Geruch an, der daraus nicht mehr zu beseitigen ist.

Weizenkleber enthält nach J. König und P. Rintelen (Z. Unters. 8, 401 u. 721) drei verschiedene Proteinstoffe, die sich zwar alle in Alkohol von 60 bis 70 Proz. lösen, von denen sich aber einer, das Glutenfibrin, durch stärkeren Alkohol von 88 bis 90 Proz. trennen läßt, während ein dritter, das Mucedin, auch von 30- bis 10proz. Alkohol gelöst wird. — Bei den Mehlen aus gewöhnlichem, d. i. Nacktweizen schwankte der Gesamtstickstoff zwischen 1,75 und 2,15 Proz., der in 65- bis 70proz. Alkohol lösliche Stickstoff zwischen 0,95 und 1,17 Proz., der Kleberstickstoff zwischen 1,32 und 1,75 Proz. und der frische Kleber zwischen 24,95 und 32,2 Proz. Das Mehl aus Spelzweisen ergab 1,89

bis 2,48 Proz. Gesamtstickstoff, 0,83 bis 1,23 Proz. alkohollöslichen Stickstoff, 1,84 Proz. Kleberstickstoff und 32,33 Proz. Kleber. Während die aus den verschiedenen gewöhnlichen Weizenmehlen hergestellten Gebäcke sämtlich eine normale Beschaffenheit zeigten, lieferte das Spelzweizenmehl ein schlechtes Gebäck, das wenig aufgegangen, außen hart und trotzdem nicht ausgebacken war. Hiernach ist die Backfähigkeit eines Mehles weder von dem Klebergehalte allein, noch von dem Verhältnis des Gesamtklebers bez. des alkoholunlöslichen Teiles zu dem alkohollöslichen abhängig.

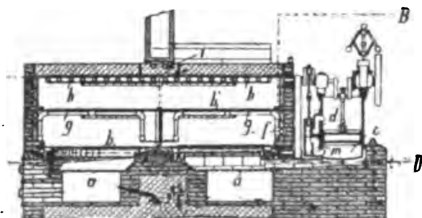
Die Backfähigkeit des Weizenmehles untersuchten Schneidewind und Meyer (Landw. Ztg. 1905 Nr. 79). Obwohl eine größere Reihe von Weizensorten angebaut wurde, so lieferte keine von ihnen in jedem Jahre ein gleich gut oder schlecht backfähiges Mehl. Daher kann der Sorte kein wesentlicher Einfluß zugesprochen werden. Jede Sorte hat einen bestimmten physiologischen Zustand, der von der Erfüllung einer Reihe von äußerlichen Momenten, wie z. B. vom Wachstum auf dem Felde, der Art und Zeit der Ernte und der sich daran anschließenden Lagerung abhängig ist. Treffen diese Bedingungen alle im günstigen Sinne zu, so wird die betreffende Sorte ein gutes Mehl liefern. — Bezüglich des Kleber- bez. Proteingehaltes des Mehles wurde die bekannte Tatsache bestätigt, daß nicht die Menge, sondern die Beschaffenheit, die Zusammensetzung des Klebers von großer Bedeutung ist. — Von wesentlichem Einfluß auf die Backfähigkeit ist die Jahreswitterung und das Klima, indem z. B. Regen auf geernteten, womöglich zu keimen beginnenden Weizen sehr ungünstig wirkt. Durch Quellversuche mit daran anschließender, teils schneller, teils langsamer Trocknung wurde festgestellt, inwieweit sich mit zunehmender Keimung die Backfähigkeit vermindert, die Art der Trocknung hat keine Bedeutung. Die allgemein verbreitete Ansicht, daß trockene Jahre besser backfähige Weizen liefern als nasse, trifft insoweit nicht ganz zu, als zu große Trockenheit nicht die backfähigsten Weizen liefern, was die Mehle vom sehr trockenen Sommer 1904 beweisen, die schlechter backfähig waren, als die des vorhergehenden Jahres, wo während der Reifezeit geringe Niederschläge stattfanden. Die ausländischen, aus heißen Gegenden stammenden Mehle unterscheiden sich wesentlich von den hiesigen jedoch nicht immer in günstigem Sinne, was lediglich mit der Beschaffenheit des Klebers zusammenhängt. — Die Düngung des Bodens macht sich nur in extremen Fällen bemerkbar, so daß die Ansicht, die schlechte Qualität der jetzigen Weizensorten beruhe auf der Salpeterdüngung, nur dann zutreffend ist, wenn übermäßige Mengen dieses Düngemittels verwendet werden. Angemessene Gaben dagegen wirken nur günstig. — Frischer Weizen liefert minderwertige Gebäcke, welche unangenehme Eigenschaft durch eine kürzere oder längere Lagerzeit, meist von durchschnittlich 5 Monaten, verbessert wird. Alle Mehle, außer wenn sie von gekeimtem Weizen stammen, werden backfähig, allerdings ist dazu bisweilen eine größere Lagerzeit als die von der üblichen Länge er-

forderlich. Darnach ist anzunehmen, daß während der Lagerzeit im Korne oder Mehle durch die Tätigkeit von Enzymen Veränderungen in der Zusammensetzung des Klebers auftreten, welche mit einer Wasseraufnahme oder -abgabe verknüpft sein können. Dabei ist die wirkliche chemische Zusammensetzung des Klebers belanglos. Demnach wäre die schlechte Beschaffenheit der Mehle darauf zurückzuführen, daß die Weizen zu schnell verbacken werden; ein großer Vorrat von vorjährigem Weizen ist stets empfehlenswert. Bezüglich der günstigsten Art der Lagerung der Mehle lassen sich leider keine allgemeinen Regeln aufstellen. Dasselbe gilt auch von der Trocknung der Mehle, wo scheinbar die günstigsten Temperaturen zwischen 40 bis 45° liegen. Temperaturen über 50° wirken dagegen schädlich. — Beim Mischen von Mehlen mit verschiedener Backfähigkeit bekommt man später Gebäcke, deren Eigenschaften zwischen denen der aus den für sich verbackenen Mehlen gelieferten Gebäcken liegen, so daß der Bäcker durch geeignete Mischungen die Backfähigkeit eines schlechten Mehles verbessern kann. — Zusätze in Form von Zucker wirken sehr günstig auf die Backfähigkeit, wobei Dextrose nicht ebenso günstig ist wie Rohrzucker und Maltose, obwohl diese letzteren beiden zwecks Vergärung erst in Dextrose übergeführt werden müssen. Kleine Mengen von Kochsalz erwiesen sich einflußlos, größere Mengen dagegen, ebenso wie die Citronensäure und deren Salze, sehr schädlich. — Infolge der verschiedenartigen Beschaffenheit der Mehle spielt natürlich die Behandlung derselben seitens der Bäcker eine große Rolle. Dabei kommt das ganze Backverfahren in Betracht.

Verfahren zur Herstellung eines aus zwei oder mehreren übereinander geschichteten Teigarten von verschiedener Backdauer bestehenden Brotes von H. Siegert (D. R. P. Nr. 163 756) ist dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Backen des Gesamtbrotes die Teigarten von längerer Backdauer vorgewärmt bez. vorgebacken und die Teigarten von kürzerer Backdauer unter Zwischenschaltung eines aus Kleber oder dgl. hergestellten Bindemittels auf die vorgebackenen Teigsorten aufgebracht werden.

Backofen mit drehbarem Backherd und Rostfeuerung von F. Bey (D. R. P. Nr. 164 373) ist dadurch gekennzeichnet, daß in den Abzugskanal für die Heizgase der Luftbehälter *c* (Fig. 12) einer den Backherd antreibenden Heißluftmaschine eingebaut ist, deren Arbeitsluft im Kreislauf, nachdem sie in der Maschine gewirkt hat, zur weiteren Ausnutzung ihrer Wärme durch Röhrenbündel *g*, *h* im Backofen geleitet und von dort zur Heißluftmaschine zurückgeführt wird.

Fig. 12.



Backofen von Gebr. Salomon (D. R. P. Nr. 161414), — F. Kempter (D. R. P. Nr. 161 659 u. 162 358), — P. Rasch (D. R. P. Nr. 162 711).

Wrasenentwickler für Backöfen von F. Schubert (D. R. P. Nr. 161 350), — Schwülvorrichtung von J. Schüftan (D. R. P. Nr. 163 751), — Schwadenabführung von Werner und Pfleiderer (D. R. P. Nr. 162 055).

Verfahren zur Herstellung von Brot oder dgl. von J. Ducreux (D. R. P. Nr. 156 124) ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem Teig einen durch Erhitzen von Mehl mit Wasser unter Druck auf etwa 133° und darauffolgendes Fällen mit Alkohol gewonnenen Zusatz gibt.

Verfahren zur Herstellung von Brot von E. Schwechten (D. R. P. Nr. 158 408) ist dadurch gekennzeichnet, daß man ganze Getreidekörner oder ganze Körner der Hülsenfrüchte in einem Brei von rohen Knollenfrüchten oder in einem aus Wasser und aus ohne Verlust von Nährsalzen getrockneten Knollenfrüchten hergestellten Brei zum Quellen bringt und das so zubereitete Gemenge zu Teig und Brot verarbeitet.

Verfahren zur Herstellung einer kohlenhydratarmen Backware von Brotgeschmack von P. Bergell (D. R. P. Nr. 161 232) ist gekennzeichnet durch das Verbacken der Rückstände von Getreidekleie oder Getreideschrot, die durch Behandeln mit stärkelösenden Fermenten und Auswaschen in bekannter Weise von ihrem Stärkegehalt befreit sind, zusammen mit Kleber oder anderen geeigneten Eiweißstoffen.

Verfahren zur Herstellung von Zwieback von P. W. Gaedke (D. R. P. Nr. 162 996) ist dadurch gekennzeichnet, daß der fest angewirkte, durch Walzen ausgerollte Teig mit Hilfe von Ausstechern sofort in die gewünschte Zwiebackform übergeführt und die ausgestochenen Stücke auf schwach gefettetem Blech in einer so stark mit Wasserdämpfen durchsetzten Luft zur Gärung gebracht und darauf in bekannter Weise gebacken werden, daß die auf dem Blech liegende Seite nach dem Abheben eine schnittartige Fläche mit offenen Poren aufweist, zu dem Zwecke, das bisher übliche Zerschneiden des Zwiebackstückes und das Rösten der so erhaltenen Schnitte zu vermeiden.

Verfahren zur Herstellung eines kaseinhaltigen Brotes von C. A. Heudebert (D. R. P. Nr. 156 797) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Teig aus an Gluten reichem Mehl, Hefe und Wasser hergestellt wird, den man einige Zeit (etwa 2 Stunden lang) treiben läßt, daß diesem Teig ein Gemisch von demselben Mehl, Salz und Kasein zugesetzt und daß nach erneutem Gären gebacken wird.

Verfahren zur Herstellung eines Brotersatzes von G. Hess (D. R. P. Nr. 159 326) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Teigbereitung Mehl, gekochtes Fischfleisch und gekochte Kartoffeln verwendet werden.

Verfahren, eisenhaltige Backwaren herzustellen, von K. Aufsberg (D. R. P. Nr. 157 307), ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Teige vor oder nach der Fermentierung Eisensaccharate oder andere Eisenkohlehydrat-Verbindungen zugesetzt werden, worauf der Teig in der üblichen Weise weiter verarbeitet wird.

In Eierteigwaren nimmt nach H. Jaeckle (Z. Unters. 9, 204) die Lecitinphosphorsäure beim Lagern ab.

Rauchfreie Heizung von Backöfen. W. Bucerius (J. Gasbel. 1905, 341) gibt folgende Zusammenstellungen:

Wärmemenge zum Brotbacken aus 100 k Mehl.
Anfangstemperatur 20°; spez. Wärme Mehl = 0,3.

	46,0 k Wasser von 20° auf 100° verdampft = 46 (606,5 + 0,305 . 100 — 20) . .	= 28 382 w
Rinde	30,6 k Mehl von 20° auf 200° erwärmt = 30,6 . 180 . 0,3	= 1 652 „
	7,6 k Wasser von 20° auf 200° erwärmt = 7,6 . 180	= 1 368 „
Krume	54,4 k Mehl von 20° auf 100° erwärmt = 54,4 . 80 . 03	= 1 305 „
	39,4 k Wasser von 20° auf 100° erwärmt = 39,4 . 80	= 3 152 „
		35 859 w

Nutzwirkung von Backöfen.

Backofensystem	Betriebsweise	Brennmaterial	Brennmaterialverbrauch auf 100 k Mehl	Nutzwirkung Proz.
Holzbackofen	wöchentlich	Holz	100 k	7,5
„	täglich 1 Satz	„	70 „	10,9
„	dauernd	„	20 „	38,3
Unterzugsofen	täglich 5 Satz	Steinkohlen	25 „	18,4
Heißwasserofen	„ 10 „	„	23,1 „	19,6
Holzbackofen (Spieler)	„ 1 „	Koks	32 „	14,4
Unterzugsofen (System Stauch)	„ 5 „	„	25 „	18,4
Heißwasserofen (König)	dauernd	„	20,5 „	22,5

Empfohlen wird die Feuerung mit Koks.

Verfahren zur Herstellung eines entbitterten Mehles und einer bitterstoffhaltigen Stärkelösung aus Roßkastaniensamen von E. Laves und A. Flügge (D. R. P. Nr. 157 559) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke der zerkleinerten Samen verflüssigt wird, und daß die Bitterstoffe und Stärke von dem eiweiß- und fettreichen Mehle, d. h. dem festen Rückstande, durch Auspressen und Auswaschen getrennt werden.

Kastanienmehl ersetzt nach P. **Comte** (J. pharm. 22, 200) auf Korsika völlig das Getreidemehl. Analysen von Kastanien aus verschiedenen Gegenden des Landes ergaben:

	Aullène	Zicavo	Campile	Orezza	Bastia
Feuchtigkeit	12,46	12,32	11,88	11,20	11,78
Stickstoffsubstanz	6,52	5,95	6,58	6,60	5,82
Fettsubstanz	2,75	2,75	2,74	2,65	2,85
Zucker und Stärkesubstanz	72,88	72,77	72,60	73,83	73,74
Cellulose	2,90	3,87	3,78	3,22	3,96
Asche	2,49	2,34	2,42	2,40	2,35

In der Asche fanden sich 32 bis 36 Proz. Phosphorsäure, einige Chloride und Sulfate und 8 bis 12 Proz. Kieselsäure, die aber vom Mahlen des Getreides herrührte. Wird bei den zum Mahlen bestimmten Kastanien eine gute Auswahl nach Brauchbarkeit getroffen, so ergab die Analyse 17,90 Proz. Wasser, 7,46 Proz. Stickstoffsubstanz, 2,72 Proz. Fettsubstanz, 68,30 Proz. Zucker und Stärkesubstanz, 1,52 Proz. Cellulose und 2,10 Proz. Asche.

Fleisch u. dgl.

Verfahren zur Lebenderhaltung von Fischen u. dgl. durch Regenerierung des Wassers durch Sauerstoff von F. **Kleinschmidt** (D. R. P. Nr. 162 765) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff in Form von Ozon in das Wasser geleitet wird, um eine Besetzungsfähigkeit des Wassers mit Tieren im Verhältnis 1:1 zu ermöglichen.

Verfahren zur Vorbereitung von Seemuscheln zur Herstellung eines Extraktes von J. C. van **Oterendorp** (D. R. P. Nr. 159 082) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise von den anhängenden Schleimteilen u. dgl. durch Waschen mit Seewasser gereinigten Muscheln in lebendem Zustande längere Zeit in ein beliebig oft zu erneuerndes Süßwasserbad gelegt werden, welchem eine Lösung von Alkalicarbonat und gegebenenfalls verdünnte Citronensäure (event. citronensaures Natron) zugesetzt wird.

Die **Fleischkonservierung** nach **Deichsteller** und **Emmerich** (Z. Fleischhyg. Dez. 1904) gründet sich darauf, daß das Fleisch gesunder Schlachttiere im Innern keimfrei ist, und daß die Fleischfäulnis von den Ober- und Schnittflächen, sowie von den großen Blutgefäßen ausgeht. Die Schlachtung und Zerteilung ist in nahezu aseptischer Weise mit sterilisierten Messern u. s. w. auszuführen, damit eine Infektion der Fleischober- und Schnittflächen möglichst verhindert wird. Die Ober- und Schnittflächen sind dann mit Essigsäure zu behandeln. Für längere Aufbewahrung oder für den Transport sind die Stücke in mit Kochsalz imprägnierte, sterilisierte Sägespäne zu verpacken oder beim einfachen Hängen mit in Glycerinessigsäure getauchten Tüchern zu umhüllen (Pat. 107 527). Nach dem zweiten Pat. (146 968)

werden die Gefäße der Brust- und Bauchhöhle mit Essigsäure ausgespült. — Zur Erzielung langdauernder, konservierender Wirkung müssen beide Verfahren gleichzeitig angewandt werden.

Veränderungen des Fleisches beim Schimmeln. Nach P. W. Butjagin (Arch. Hygiene 52, 1) gelang es nicht, Fleisch ohne Einwirkung höherer Temperatur sicher keimfrei zu erhalten. Es wurde deshalb gehacktes Fleisch im Dampfstrom sterilisiert, dann mit Schimmelarten infiziert. Mit dem Wachstum der letzteren auf dem Fleische ist für dieses ein Verlust an Trockensubstanz verbunden. Zugleich verringert sich der absolute Gehalt an Stickstoff, während dessen wasserlösliche Verbindungen zunehmen. Der Prozentgehalt an Ätherextrakt verringert sich, am schnellsten während des ersten Monats. Die Menge der Extraktivstoffe wächst stark an. Die Alkalinität des Fleisches nimmt allmählich zu, ebenso die Menge der flüchtigen Säuren, sowie die der Amidoverbindungen. Kohlensäure wird besonders stark im ersten Monat gebildet, später Ammoniak. Die Schimmelpilze verlieren beim Wachstum auf Fleisch ihre Lebensfähigkeit nicht später als nach 115 bez. 150 Tagen. Die Zersetzungserscheinungen im Fleische dauern aber noch länger an, woraus sich auf die Bildung spaltender Enzyme schließen läßt. Im Fleisch wird erheblich Fett zersetzt.

Zur Salpeterbestimmung im Fleisch ist nach K. Farnsteiner (Z. Unters. 1905, 329) ausschließlich das gasometrische Verfahren anzuwenden. — W. Stüber (das. 330) beschreibt dafür eine Abänderung des Schlösingschen Verfahrens.

Chemie des Fleisches. Nach H. S. Grindley und A. D. Emmet (J. Amer. 27, 658) ist ein beträchtlicher Teil der Trockensubstanz beim Fleisch in kaltem Wasser löslich. Die Proteide sind durchaus verschieden. Die organischen Extraktivstoffe sind nicht durchweg stickstoffhaltiger Natur, sondern enthalten auch stickstofffreie Substanzen. In frischem, magerem Fleisch schwankt der Prozentgehalt an stickstoffhaltigen Extraktivstoffen zwischen 1 und 1,75 Proz., an stickstofffreien zwischen 1,4 und 2,2 Proz.

Konservensalz. Nach v. Raumer (Z. Unters. 9, 405) soll das unter der Bezeichnung Sinodor im Handel befindliche Fleischkonservierungsmittel angeblich aus basischem Magnesiumacetat bestehen und daher nicht unter die nach der Bekanntmachung des Bundesrates vom 18. 2. 1902 verbotenen Zusätze fallen. Basisches Magnesiumacetat existiert weder als trockenes Salz, noch in heißer, wässeriger Lösung und enthält Magnesiumhydroxyd, so daß seine Verwendung also verboten ist. Es besitzt übrigens keine konservierende Wirkung für Fleisch, sondern nimmt diesem nur den durch beginnende Zersetzung hervorgerufenen Geruch, so daß es auch direkt unter das Nahrungsmittelgesetz fallen würde. Das Mittel kommt auch in Verbindung mit einem Eiweißwurstbindemittel vor, wodurch der eigentliche Zweck charakterisiert wird. Derartige Mittel sollen ermöglichen, alle in Zersetzung befindlichen Fett- und Fleischreste, Häute, Ochsenschwänze u. s. w. zu Wurst zu ver-

arbeiten, indem ihnen dadurch der vorhandene Geruch genommen und die fehlende Bindekraft gegeben wird.

Jelamasse. Nach E. Polenske (Arb. Gesundh. 22, 655) wird unter der Bezeichnung Jela eine feste, harzartige Substanz in den Handel gebracht, welche zum Überziehen von Fleischdauerwaren dienen soll. Das Verfahren wird an Stelle des Einlegens der Fleischwaren in Fett empfohlen. Die Dauerwaren sollen in die auf 90° erwärmte flüssige Masse eingetaucht und dadurch mit einem luftdicht schließenden Mantel versehen werden. Die Jelamasse hat wahrscheinlich folgende Zusammensetzung: Paraffin (Schmp. 52 bis 53) 35 Proz., Kolophonium (Harzsäuren 60, Harzöle 2,8 Proz.) 62,8 Proz., Schlemmkreide 2,2 Proz.

Der Nachweis von Schwefligsäure in Wurstwaren durch Versetzen mit Zink und Salzsäure und Prüfung auf Schwefelwasserstoff ist nach H. Strauss (Chemzg. 1905, 33) bei Gegenwart von Knoblauch unsicher. In Corned-Beef wurden von H. Matthes (Z. Unters. 1905, 732) 1,5 Proz. Mehl gefunden, das den Zweck hat, die Fleischstücke zusammen zu kleistern und die bei Verwendung alten Fleisches mangelnde Bindekraft zu ersetzen.

Zur Untersuchung von Fleischextrakt empfehlen M. Siegfried und E. Singewald (Z. Unters. 1905, 521) die Bestimmung des organischen Phosphors. In verschiedenen Proben von Liebigschem Fleischextrakt schwankte der Gehalt an Gesamtphosphor zwischen 2,22 und 3,27 Proz., der organische Phosphor zwischen 0,22 und 0,38 Proz. Das Alter eines Fleischextraktes übt keinen Einfluß auf das Verhältnis des organischen Phosphors zum Gesamtphosphor aus.

Liebigs Fleischextrakt untersuchte F. Kutscher (Z. Unters. 1905, 528); er isolierte verschiedene Fleischbasen.

Fleisch- und Hefeextrakte vergleicht M. Wintgen (Arb. hyg. Unters. 1905, Heft 29). Liebigs Fleischextrakt und die Hefeextrakte Ovis und Siris haben als Zusätze zu einer fleischfreien gemischten Kost weder die Verdaulichkeit der Stickstoffsubstanz noch auch die der Trocken- und organischen Substanz erhöht. Sowohl dem Fleisch- wie auch dem Hefeextrakt kommt ein physiologischer Nutzwert für den Eiweißumsatz zu. Bei gerade ausreichender Eiweißzufuhr kann sowohl durch Zusätze von Fleisch- wie auch von Hefeextrakt ein Eiweißansatz erzielt werden; bei ungenügender Eiweißzufuhr kann die Unterbilanz im Stickstoffumsatz innerhalb gewisser Grenzen eingeschränkt oder aufgehoben werden.

Milch, Butter, Käse.

Vorrichtung zur Einführung der Milch in Schleudertrommeln mit kegel- oder pyramidenförmigen Einsatztellern von Meys & Cp. (D. R. P. Nr. 163339).

Zum Trocknen und Konservieren von Milch wird nach J. R. Hatmaker (D. R. P. Nr. 150473) die durch starkes Kochen mäßig

eingedickte Milch in dünner, gleichmäßiger Schicht einer Temperatur von über 100° ausgesetzt, bis sie in einen festen, aber noch feuchten Zustand übergeführt ist.

Verfahren zur Sterilisierung und Konservierung von bakteriell verunreinigten oder leicht zersetzlichen Flüssigkeiten der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 161 184) ist darin bestehend, daß man Formaldehyddämpfe mit der Oberfläche der Flüssigkeiten in Berührung bringt und zugleich durch Schütteln oder ähnliche Mittel einen häufigen Wechsel der Oberfläche der Flüssigkeiten bewirkt. Namentlich soll das Verfahren geeignet sein zur Herstellung einer Dauermilch, die Geruch und Geschmack von reinster frischer Milch besitzt und keine Veränderungen in bezug auf Koagulationstemperatur und Gerinnbarkeit durch Lab zeigen soll. Formaldehyd soll sich auf keine Weise nachweisen lassen. Die Sterilisierung soll beispielsweise derart erfolgen, daß die Milch mit Hilfe eines mechanischen Schüttelapparates in einem auf 35 bis 38° erhitzten Thermostaten 15 Stunden lang bei Gegenwart von wenig Formaldehyd, das in Form eines mit der Aldehydlösung getränkten Wattebausches in den Hals des Schüttelgefäßes eingebracht worden ist, beständig geschüttelt werden soll. Nach diesem 15 Stunden langen, ununterbrochenen Schütteln soll keinerlei Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Milch vor sich gegangen sein. Auch kann das Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen, wobei zwecks besserer Entwickelung der Formaldehyddämpfe das Schüttelgefäß evakuiert wird.

Vergleichende Versuche über die Konservierung von Milch wurden von H. C. Sherman (J. Amer. 1905, 1060) ausgeführt.

Die Konservierung von Milch mit Formaldehyd, besonders für Säuglingsernährung, ist nach L. Schaps (Z. Hyg. 50, 247) nicht zuverlässig, zudem übt Formaldehydmilch auf den Darm Reizwirkungen aus. — Nach T. M. Price (Centr. Bakt. 14, 65) übt Formaldehyd auf die Verdauung von Milch keinen schädlichen Einfluß aus.

Formalinmilch ist nach E. Seligmann (Z. Hyg. 50, 97) länger haltbar, weil die Milchsäurebildner unterdrückt werden.

Wasserstoffsuperoxyd ist zum Sterilisieren von Milch nach P. Gordan (Centr. Bakt. 13, 716) wenig geeignet.

Sterilisierte Milch ist nach A. Karawja (Chemzg. 1905, 353) für die Ernährung minderwertig.

Frische Milch enthält nach C. J. Koning (Milchw. Centralbl. 1, 97) toxische Stoffe, wahrscheinlich hämatogenen Ursprungs. Die Milch macht, nachdem sie die Drüsen verlassen hat, eine Periode durch, in welcher keine Vermehrung, sondern ein Absterben von Bakterien wahrzunehmen ist. In Milch, welche so sauber wie möglich entnommen ist, bleiben die Toxine länger wirksam. Die Toxine der Milch wirken bei 37° stärker als bei den niedrigeren Temperaturen. Die Toxine der Milch besitzen gegen verschiedene Bakterienarten eine spezifische Wirkung.

Damit die toxische Wirkung gegen Bakterien erhalten bleibe, ist es zweckmäßig, die Milch so sauber wie möglich zu entnehmen, so schnell wie möglich abzukühlen und zu verwenden. Wahrscheinlich besteht ein Zusammenhang zwischen den bakteriziden Eigenschaften der Milch und denjenigen des Blutes. Das Laktoserum besitzt, ebenso wie das Blutserum, toxische Eigenschaften gegenüber bestimmten Bakterien. Durch Kochen der Milch gehen die bakteriziden Eigenschaften verloren.

Bei der Konservierung der Milch mit Wasserstoffsuperoxyd ist nach Utz (Milchw. Centralbl. 1, 175) besonders zu beachten, daß das käufliche sogen. medizinische Wasserstoffsuperoxyd infolge verschiedener schädlicher Zusätze, die ihm behufs längerer Haltbarkeit gemacht zu werden pflegen, nicht verwendbar. Bei größeren Mengen Milch müssen die zu deren Aufnahme bestimmten Blechgefäße besonders sorgfältig verzinnt und gut verschließbar sein; die Milch muß darin öfters durchgemischt werden. Wasserstoffsuperoxyd ist in erhitzter Milch viel länger nachweisbar als in roher. Die Temperatur übt einen starken Einfluß auf die Beschleunigung der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes aus. In Anbetracht dieser Tatsachen ist die Prüfung der Milch auf einen etwaigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sofort nach der Einlieferung vorzunehmen.

Gasbildende Bakterien in Milch beschreibt F. C. Harrison (Centr. Bakt. 14, 359 u. 472). Die Zahl gasbildender Keime in Milch war oft sehr groß, häufig über 1 Mill. in 1 cc. Der Prozentgehalt in bezug auf die Gesamtbakterienmenge wechselte von weniger als 1 Proz. bis zu 34,3 Proz. Diese Organismen entstammten wahrscheinlich dem Dung, von Fliegen und auch dem Euter der Kühe, welche nicht mastitiskrank waren. B. acidi lactici verzögerte das Wachstum der Gasbildner. Einige von diesen produzierten in der Milch einen Geruch, der von den Käsemachern als „gashaltig" bezeichnet wird, andere einen entschiedenen „Kuh"-Geruch. Der Geschmack von Milch, die solche Bakterien enthielt, war sehr unangenehm. Gasbildende Bakterien machten in der Käserei den Käse fleckig und farbigen Käse „scheckig", letzteres wahrscheinlich infolge der Bleichwirkung der gebildeten Gase. „Gashaltiger" Käse ließ sich auch durch Lagern bei 4,4° nicht verbessern. Wenn man pasteurisierten Rahm mit Kulturen verschiedener gasbildender Bakterien reifen ließ, ergab sich Butter von bitterem unangenehmem Geschmack.

Die Trockensubstanzbestimmung der Milch wird nach H. Höft (Chemzg. 1905, 54) durch Formalinzusatz nicht geändert.

Verfahren zur Untersuchung von Milch durch Bestimmung der Dicke derjenigen Milchschicht, durch die hindurch eine zur Kontrollbeobachtung benutzte optische Erscheinung eben wahrnehmbar wird, von A. Bernstein (D. R. P. Nr. 163 930), ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Milch aus dem Beobachtungsgefäß von einer Normalhöhe ab in einen engen Meßcylinder ausfließen läßt, bis die Schicht dünn genug geworden ist, um die Erscheinung zu zeigen, so daß die im

Meßcylinder aufgefangene Menge als Maß für den Fettgehalt der Milch dient.

Nachweis von Formalin in Milch. Erwärmt man nach Utz (Chemzg. 1905, 669) gleiche Teile Milch, Salzsäure von 1,19 spez. G. und einige Körnchen Vanillin, so tritt eine prächtige violette oder himbeerrote Färbung ein. Enthält aber die zu untersuchende Milch auch nur Spuren von Formalin, so färbt sich die Flüssigkeit gelb. Der Farbenunterschied ist sehr deutlich, die Reaktion äußerst empfindlich.

Zum Nachweis von Formalin in Milch empfiehlt E. Seligmann (Z. Hyg. 49, 325) fuchsinschweflige Säure.

Nachweis eines Wasserzusatzes zu Milch. Nach Utz (Milchw. Centralbl. 1905, 209) verschwindet die in der Milch enthaltene, von zugesetztem, nitrathaltigem Wasser herrührende Salpetersäure infolge bakterieller Einwirkung beim Stehen, deshalb ist im Serum von spontan geronnener Milch keine Nitratreaktion mehr zu erhalten. Das Serum ist daher durch Erwärmen der Milch mit 25proz. Essigsäure auf 70° herzustellen. In gekochter Milch ist dagegen die Nitratreaktion noch nach unbegrenzter Zeit erhältlich.

Zur Unterscheidung von normaler und gewässerter Milch empfiehlt G. Rupp (Z. Unters. 10, 37) die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. — Nach F. Petersen (Landw. Vers. 60, 259) zeigte der durchschnittliche Widerstand der Milch einzelner Tiere erhebliche Schwankungen (zwischen 186 und 304 Ohm bei 15°), die auf individuelle Unterschiede des milchgebenden Tieres zurückzuführen sind und weder im Alter, noch in der Zeit der Laktationsperiode der Kühe ihre Erklärung finden. Obwohl Wasserzusatz den elektrischen Leitungswiderstand der Milch erhöht, kann eine geringere Wässerung nicht mit Sicherheit auf diese Weise nachgewiesen werden.

Zur Fettbestimmung in Milch empfiehlt T. S. Thomsen (Landw. Vers. 62, 387) Äther und Petroläther, — O. Bialon (Milchw. Centralbl. 1, 363) das spez. Gewicht.

Milchfettbestimmung nach Adams und Gottlieb ist nach Mecke (Z. öffentl. 11, 157) genügend genau.

Die Sinacidbutyrometrie ist nach P. Gordan (Milchzg. 33, 755) weniger gut, als das Gerbersche Verfahren. — Auch M. Klassert (Z. Unters. 9, 12) fand wenig Übereinstimmung.

Zur Bestimmung des Fettes in der Butter wird nach A. Hesse (Z. Unters. 8, 673) die Probe geschmolzen, mit Alkohol und Ammoniak versetzt, dann mit Äther und Petroläther ausgeschüttelt.

Butter von Kühen, welche mit Erdnuß- und Baumwollsamenmehl gefüttert waren, ergab nach K. Fischer (Z. Unters. 10, 335) folgende Konstanten: Refraktion bei 40° 46,3 bis 47,0, Reichert-Meißlsche Zahl 15,4 bis 19,3, Polenskesche Zahl 0,7 bis 1,7, Köttstorfersche Zahl 205,5 bis 213,0, Molekulargewicht der nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren 270,7 bis 272,2, Jodzahl 39,0 bis 44,4, F. 39,2 bis 45,3°, Erstarrungspunkt 27,8 bis 31,4°.

Zur Bestimmung des Fettes in der Butter löst P. Soltsien (Chem. Rev. 12, 125) in Äther und Aceton, — A. Burr (Z. Unters. 10, 286) löst in Äther.

Holländische Butter. Nach A. Olig und J. Tillmanns (Z. Unters. 8, 728) ergaben Butterproben ein mittleres Molekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren bis 271,5, also erheblich mehr als die Grenzzahl 261.

Holländische Butter ist nach A. Juckenack und R. Pasternack (Z. Unters. 10, 87) nicht immer einwandsfrei, und enthält oft Borsäure.

Zum Nachweis des Ranzigseins der Butter destilliert P. Soltsien (Chem. Rev. 12, 177) die Butter mit Wasserdampf, titriert das Destillat mit Lauge und gewinnt so ein Maß für die freien flüchtigen Fettsäuren, übersättigt dann mit Lauge und destilliert abermals. Das Destillat muß den ranzigen Geruch in konzentrierter Form besitzen.

Butteruntersuchung. H. Theodor (Chemzg. 1905, 309) bestimmte Wassergehalt und Reichert-Meisslsche Zahl verschiedener Buttersorten. — O. v. Spindler (das. S. 78) berichtet über abnorme Butteranalysen.

Beurteilung von Butter. Nach M. Siegfeld (Milchw. Centralbl. 1, 155) wird die Verfälschung der Butter mit Kokosfett durch die Phytosterinacetatprobe nachgewiesen. Ein Verfahren zum einwandfreien Nachweis tierischer Fremdfette, insbesondere Schweinefett, in der Butter besitzen wir dagegen noch nicht. Besonders beachtenswert ist der Zusammenhang zwischen den einzelnen Konstanten des Butterfettes, wonach z. B. die Untersuchung einer Butter nach mehreren Verfahren, wie z. B. Bestimmung der Reichert-Meisslschen, Hehnerschen und Koettstorferschen Zahl nur die Richtigkeit der ausgeführten Arbeit, nie aber das Vorliegen einer Verfälschung beweisen kann.

Die sogenannte Eigelbpflanzenbutter Ankera besteht nach G. Fendler (Apoth. 19, 937) aus Kokosfett, das mit etwa 10 Proz. einer wässerigen, zuckerhaltigen Flüssigkeit, vermutlich Milch unter Zusatz von Eigelb und Kochsalz emulgiert und mit einem Salzsäure rötenden Farbstoff gelb gefärbt ist.

Margarine und Magarineschmalz sind nach A. Kraus (Arb. Ges. 22, 293) bei geeigneter Verpackung monatelang haltbar. Zur Verpackung von Margarine für den Tropenversand sind luftdicht verschlossene Glasgefäße oder auch gut verzinnte Blechdosen geeignet. Für Margarineschmalz empfiehlt sich die Verwendung luftdicht verschlossener Flaschen. Die Lagerung im Kühlraum des Schiffes ist für die Frischerhaltung der Margarine unerläßlich.

Die Bestimmung von Kokosfett in Margarine geschieht nach A. Kirschner (Z. Unters. 9, 65) durch Untersuchung der flüchtigen Säuren; Butter gibt Buttersäure, Kokosfett Kaprylsäure. —

O. Jensen (das. 10, 265) empfiehlt ebenfalls die Bestimmung der Kaprylsäure.

Das Reifen des Edamer Käses untersuchten Boekhout und O. de Vries (Centr. Bakt. 1905, 321). Die Enzyme des Lab sind ohne Einfluß darauf.

Bei der Käsereifung sind nach A. Rodella (Centr. Bakt. 1905, 297) Anaeroben beteiligt.

Pflanzenkäse aus Kamerun, Pembe genannt, wird nach W. Busse (Centr. Bakt. 1905, 480) aus den Samen von Treculia africana, einem Baume aus der Familie der Moraceen, hergestellt, indem die Samen gekocht, geschält und zerquetscht werden und aus dem so gewonnenen Brei, nur mit Zutat von Capsicumpfeffer, Kuchen geformt werden. Die Masse der frischen Kuchen sieht schmutzig weiß aus, färbt sich beim Stehen an der Luft zunächst äußerlich gelb, später unansehnlich bräunlich. Der Geruch, anfangs schwach quarkartig, wird später ausgesprochen sauer.

Die Reifung des Harzkäses wird nach C. H. Eckles und O. Rahn (Centr. Bakt. 1905, 676) wie bei den Weichkäsen durch eine Zerstörung der Milchsäure durch Schimmelpilze eingeleitet. Da diese nur aerob wachsen, beginnt die Reifung an der Oberfläche der Käse und schreitet mit dem Fortwachsen des Schimmelmycels von außen nach innen fort. Dabei sinkt die Acidität nicht unter eine gewisse Grenze, und nur die äußerste Schmierschicht reagiert alkalisch gegen Lackmus, aber sauer gegen Phenolphthalein. Der reife Käse ist fast vollständig wasserlöslich, die Zersetzungsprodukte sind peptonartig. Amide und Ammoniak werden nur in geringer Menge gebildet. Nach den zum Vergleich herangezogenen Analysen anderer Käse von Stutzer hat Harzkäse den größten Gehalt an leichtverdaulichen Eiweißstoffen, da der Stickstoff der Albumosen und Peptone 86,2 Proz. des Gesamtstickstoffgehaltes ausmacht.

Milchpräparate bespricht W. A. Puckner (Ann. Drugg. Rec. 46, 67). Kumyß wird im südwestlichen Sibirien und den benachbarten Ländern aus Stutenmilch durch Gärung erzeugt. Durch eine Hefe wird die Disaccharidlaktose des Milchzuckers in einfache Zucker gespalten, die unter Bildung von Alkohol und Kohlendioxyd zersetzt werden; eine andere Bakterie wirkt auf die Zucker unter Bildung von Milchsäure, und eine dritte beeinflußt das Kasein der Milch, so daß die Säuren, wenn auch unvollkommen, koagulieren. In den Vereinigten Staaten, wo Stutenmilch schwer erhältlich ist, bedient man sich zur Herstellung von Kumyß der Kuhmilch, welche weniger Zucker, dagegen mehr Fett enthält, indem man Zucker, gewöhnlich in Form von Saccharose, zusetzt, und einen Teil des Fettes ausscheidet. Da die Gärung andauert, auch nachdem das fertige Produkt auf Eis gestellt ist, so hängt die Zusammensetzung sehr von dem Alter ab. Die nachstehenden Analysenresultate zeigen die Zusammensetzung zu verschiedenen Zeiten in Prozenten ausgedrückt:

Alter in Tagen	1	8	22	90
Wasser	88,50	90,15	90,13	90,36
Alkohol	0,17	0,92	1,03	1,12
Fett	1,65	1,48	1,58	1,57
Kasein	2,06	2,00	1,93	1,70
Albumin	0,32	0,22	0,21	0,09
Laktoprotein und Peptone	0,32	0,56	0,74	0,91
Milchsäure	0,26	0,97	1,39	1,94
Zucker	6,16	3,14	2,23	1,73
Unlösliche Asche	0,42	0,34	0,35	0,33
Lösliche Asche	0,16	0,22	0,23	0,25

Kephyr wird aus Kuhmilch durch Einwirkung des „Kephyrferments" hergestellt. Kephyrkörner sind fungusartige Gewächse, welche auf verschiedenen in Rußland unterhalb der Schneegrenze wachsenden Büschen angetroffen werden. Der Fungus enthält ein hefeähnliches Ferment und eine dem Milchsäureferment ähnliche Bakterie. Das Herstellungsverfahren gleicht dem von Kumyß. Die Milch wird auf einer Temperatur von 18 bis 24° gehalten und Ferment unter wiederholtem Umrühren zugesetzt. Das sich während der Gärung gleichzeitig bildende Ferment wird ausgeschieden und für spätere Operationen verwertet. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit auf Flaschen gezogen und an einem kalten Orte aufbewahrt. Die Zusammensetzung stellt sich wie folgt (in Prozenten):

	1. Tag	2. Tag	3. Tag
Fett	—	1,75	1,70
Kasein	3,34	2,87	2,99
Laktalbumin	0,11	0,03	0,00
Acidalbumin	0,09	0,10	0,25
Hämialbuminose	0,09	0,28	0,40
Peptone	0,03	0,04	0,08
Laktose	3,75	3,22	3,09
Milchsäure	0,54	0,56	0,65
Alkohol	—	0,80	1,00

Matzoon ist ein durch Zusatz von Hefe zu warmer Vollmilch erzeugtes Präparat (vgl. Z. angew. 1905).

Sonstige Nahrungsmittel.

Verfahren zur Herstellung von Kartoffelkonserven zum Zwecke ihrer Verwendung als Nahrungs- und Futtermittel oder als Material für die Spiritus-, Preßhefe-, Kartoffelmehl- und Stärkefabrikation durch schnelles Gefrierenlassen und Wiederauftauen der ganzen Kartoffeln und darauf folgende Entfernung des Fruchtwassers durch Auspressen u. dgl., von F. H. Lankow (D. R. P. Nr. 157 020), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kartoffeln vor dem Gefrierprozesse durchlocht werden, damit die Kälte rasch und vollständig auf das Innere der Kartoffelknollen einwirken kann (vgl. S. 262).

Verfahren zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln durch Überziehen mit einer Harz-Leinölmischung von

K. Rücker (D. R. P. Nr. 162 215) ist gekennzeichnet durch die Anwendung einer Überzugsmasse aus etwa 60 Proz. Leinöl, mit Kolophonium und Schellack bez. deren Seifen, der event. noch Glycerin oder Wachs beigegeben wird.

Verfahren zur Konservierung von Eiern von L. Mach und W. Pauli (D. R. P. Nr. 161 819) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise mit Hilfe von Salzsäure o. dgl. gereinigten Eier in einem geeigneten Raum, nachdem derselbe evakuiert worden ist, mit einem in flüssigem Zustande befindlichen Dichtungsmaterial (Paraffin, Wachsarten u. dgl.) imprägniert werden und die Imprägnierung nach Aufhebung des Vakuums durch Luftdruck vollendet wird, zu dem Zwecke, die Eier auch im Inneren der Poren und auf der Innenseite der Kalkschale mit einer geruch- und geschmacklosen, den Abschluß der Luft bewirkenden Schutzschicht zu versehen.

Verfahren zur Konservierung von Eiern u. dgl. von C. E. Lorne (D. R. P. Nr. 157 545) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Eier zunächst in bekannter Weise mit einem keimtötend wirkenden Mittel behandelt und hierauf mit einem Überzug versehen werden, der aus einem Gemisch von Paraffin oder Wachs oder festen Fettsäuren, einem trocknenden Öl (insbesondere Leinöl) und einem flüchtigen Öl (insbesondere Terpentinöl) besteht. — Eine Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß der Überzugsmasse zwecks Erniedrigung des Schmelzpunktes Fette zugemischt werden.

Verfahren zum Entbittern von Hefeextrakt von M. Elb (D. R. P. Nr. 157 626) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Extrakt, u. a. nach vorheriger Eindampfung, mit Oxydationsmitteln behandelt und der dadurch ausgefällte Bitterstoff des Hopfens u. s. w. mittels Filtration o. dgl. entfernt wird. Oder zum Entbittern des Hefeextraktes wird Wasserstoffsuperoxyd verwendet.

Beschleunigung des Entbitterns amygdalinhaltiger Samen durch Spaltung des Amygdalins mittels des in ihnen enthaltenen Ferments in Gegenwart von Wasser nach F. Lodholz (D.R.P. Nr. 150 277). Nachdem der die Samen enthaltende Behälter evakuiert worden ist, läßt man Wasser in denselben eintreten und übt auf die Masse einen Druck von etwa 2 bis 5 Atm. aus. Hierdurch wird ein schnelleres und besseres Durchdringen der Samen mit Wasser erzielt, so daß dementsprechend auch die Entbitterung in viel kürzerer Zeit erfolgt.

Ein Sterilisierverfahren für Flüssigkeiten in Luft enthaltenden Gefäßen der Deutschen Pomril-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 160 664) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gefäße während der Erhitzung derart bewegt werden, daß die Flüssigkeit sich beständig mit der Luft vermengt und die zu zerstörenden Mikroorganismen aus ihr aufnimmt.

Borsäurehaltiges Salz hat R. Hefelmann nicht beobachtet; es genügt daher bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln die qualitative Probe.

Zur Bestimmung von Borsäure in Fruchtsaft u. dgl. versetzt K. Windisch (Z. Unters. 9, 641) mit Kalilauge, verascht, mit Salzsäure angesäuert, mit Barytwasser titriert nach Zusatz von Mannit.

Die Titration der Borsäure erfolgt nach W. Vaubel (Chemzg. 1905, 620) nach Zusatz von Glycerin. — Den qualitativen Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln bespricht O. v. Spindler (das. S. 566), — desgl. G. Fendler (Apoth. 1905, 757 u. 868).

Die Titration der Borsäure in Gegenwart von Glycerin beschreibt A. Beythien (Z. Unters. 10, 283), — A. Goske (das. S. 242) die Kurkumareaktion durch Kapillaranalyse, — O. Mezger (das. S. 243) die Erwärmung mit Methylalkohol und Beobachtung der Wasserstoffflamme.

Den Einfluß von Borsäure und Borax untersuchte H. W. Wiley (Bur. Chem. Washington) bei 12 Personen. Wenn Borsäure oder ihr Äquivalent in Boraxform mit der Nahrung in geringen Mengen von nicht mehr als $^1/_2$ g in 24 Stunden genossen wird, so werden keine erkennbaren Wirkungen unmittelbar verursacht. Bei lange fortgesetztem Genuß kleiner Dosen oder bei kürzerem Genuß großer Dosen stellt sich in vielen Fällen Appetitabnahme und ein Gefühl von Übersättigung und Unbehagen im Magen ein, welches sich in einzelnen Fällen zu Übelkeit steigert, begleitet von einem dumpfen Gefühl im Kopfe, welches sich häufig zu andauerndem Kopfschmerz entwickelt. In einzelnen Fällen treten außerdem starke, lokale, jedoch nicht anhaltende Schmerzen ein. Während die Gewichtsabnahme des Körpers und einige der anderen Symptome in der Zeit nach Einstellung des Borsäuregenusses noch anhalten, nehmen die unangenehmen Gefühle im Magen und Kopf ab. — Der Genuß von 4 oder 5 g an einem Tage während längerer Zeit hat in den meisten Fällen Verlust des Appetits und Unfähigkeit zu Arbeit irgend welcher Art zur Folge. In vielen Fällen wird die Person krank. 4 g am Tage dürfen daher als Maximalgrenze für einen normalen Menschen angesehen werden. Der tägliche Genuß von 3 g erzeugte in vielen Fällen dieselben Symptome, obwohl die größere Anzahl der Leute diese Menge längere Zeit genießen und dabei ihrer Tätigkeit nachgehen konnte; gewöhnlich fühlten sie indessen nachteilige Folgen, und es ist sicher, daß ein normaler Mensch den Genuß von täglich 3 g nicht lange auszuhalten vermag. In vielen Fällen hat der Genuß von 2 g Borax und selbst von 1 g an einem Tage dieselben Folgen, wenn auch in nicht so starkem Maße. Der 50 Tage lang fortgesetzte Genuß von Borsäure von $^1/_2$ g täglich ergab, daß der normale Mensch regelmäßig auch diese Dosis nicht ohne Nachteil zu sich nehmen kann. (Z. angew. 1905, 738.)

Die Aufbewahrung der Kartoffeln wird besprochen (Z. Spirit. 1905, 406). Unter verschiedenen Umständen aufbewahrte Kartoffeln ergaben folgende Verluste:

	Gesamtverlust in Proz.	Stärkeverlust in Proz.
Hell, trocken, kühl	34,05	12,2
Hell, trocken, warm	57,25	41,0
Hell, feucht, kühl	20,15	35,0
Hell, feucht, warm	57,65	49,2
Dunkel, trocken, kühl	34,45	39,6
Dunkel, trocken, warm	63,25	36,1
Dunkel, feucht, kühl	13,35	35,6
Dunkel, feucht, warm	62,10	45,6

Gefrorene Kartoffeln, Chuno genannt, welche in Bolivien als Dauerkonserve hergestellt werden, untersuchte E. Parow (Z. Spirit. 1905, 405). Dieses Dauerpräparat ist, da die für das arme und rauhe Land dichte Bevölkerung infolge der klimatischen Verhältnisse immer mit größeren oder geringeren Mißernten rechnen muß, ein äußerst wichtiges Nahrungsmittel, zu dessen Herstellung eigenartige Verfahren angewendet werden. Infolge der großen Höhenlage (etwa 3500 m über den Meeresspiegel) kann in Bolivien ein billiges Verfahren benutzt werden, das ist die Verwendung von Frost zu Konservierungszwecken. Die Kartoffeln werden auf die Erde geschüttet und mit Wasser übergossen. Innerhalb einer Nacht erfrieren sie und werden nun durch Überlegung eines Brettes von den Eingeborenen getreten und auf diese Weise von einem großen Teile ihres Wassergehaltes befreit. Der verbleibende Rückstand wird wiederum der Luft ausgesetzt. Da auf den eisigen Höhen die Trockenheit der Luft zu allen Zeiten groß ist, so wird den gefrorenen und ausgetretenen Kartoffeln durch die Luft der noch vorhandene Wassergehalt bis auf etwa 15 Proz. entzogen, sie werden steinhart und erlangen eine unbegrenzte Haltbarkeit. Durch mehrstündiges Einlegen dieser Dauerkonserven in Wasser nehmen sie die runde Form einer Kartoffel wieder an und können nach dem Kochen gegessen werden. — Analysen ergaben, im Vergleich mit deutschen Trockenkartoffeln in der Trockensubstanz:

	Gefrorene Kartoffeln Bolivien	Trockenkartoffeln Deutschland
Protein	7,02 Proz.	6,12 Proz.
Fett	0,61 „	0,50 „
Stickstofffreie Extraktivstoffe	86,59 „	86,70 „
Rohfaser	1,93 „	2,17 „
Asche	3,32 „	4,50 „

Kartoffeltrocknerei empfiehlt E. Parow (Z. Spirit. 1905, 388) als vorteilhafte Verwertung der Kartoffel.

Unreife und konservierte Erbsen untersuchten H. Frerichs und G. Rodenberg (Arch. Pharm. 1905, 679):

Zusammensetzung unreifer Erbsensamen.

Korngröße	1. klein	2. klein	3. mittel	4. mittel	5. mittel	6. mittel	7. groß	8. groß	9. groß	10. sehr groß	11. sehr groß
Wassergehalt Proz.	84,13	86,54	82,63	82,08	82,04	82,70	81,56	80,61	79,10	77,83	79,29
Berechnet auf Trockensubst.: Asche „	4,01	3,52	4,55	4,00	3,19	4,34	3,25	3,89	3,70	3,80	3,51
Rohfaser „	9,17	11,18	9,85	10,60	10,93	10,83	10,79	10,91	12,82	10,24	10,32
Rohfett „	2,05	1,48	2,43	1,90	1,50	1,73	2,16	1,50	2,33	1,93	2,10
Zucker „	28,37	16,05	17,60	17,54	10,33	11,28	4,97	13,61	10,98	3,18	2,48
Stärke „ einschl. Dextrine	26,70	39,35	34,37	32,64	40,28	43,26	48,02	40,42	44,40	52,40	53,42
Stickstoffsubstanz (N × 6,25) Proz.	30,43	29,08	30,67	32,85	33,14	29,25	30,10	28,73	26,34	28,96	27,64

Zusammensetzung von Konservenerbsen.
Nach Trennung von der Brühe durch leichtes Abpressen.

Korngröße	12. klein	13. mittel	14. mittel	15. groß	16. groß	17. sehr groß	18. sehr groß
Gewicht der Erbsen . .	230 g	257 g	252 g	318 g	252 g	282 g	319 g
Wassergehalt Proz. . .	83,04	82,49	83,33	79,88	81,75	80,28	78,68
Berechnet auf Trockensubstanz: Asche Proz. . .	3,73	3,80	3,00	4,30	4,11	4,12	3,55
Rohfaser Proz. .	10,47	10,86	12,76	11,29	11,78	12,43	12,70
Rohfett Proz. . .	2,00	1,71	2,40	1,60	1,83	1,85	1,91
Zucker Proz. . .	16,25	14,96	10,52	7,32	7,28	6,27	4,13
Stärke Proz. . . einschl. Dextrine	35,35	38,21	40,04	47,88	46,09	48,37	50,05
Stickstoffsubstanz (N × 6,25) Proz.	30,50	30,14	31,56	27,94	28,32	26,39	27,09

Zusammensetzung der Brühen von Konservenerbsen.
(Durch leichtes Abpressen erhalten.)

Erhalten von den Erbsen der Tabelle II	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
Gewicht der Brühe . .	183 g	174 g	143 g	199 g	185 g	172 g	206 g
Berechnet auf die Brühe: Extrakt Proz. . .	5,32	5,79	2,85	3,22	2,91	3,39	3,39
Asche Proz. . .	0,41	0,67	0,22	0,32	0,44	0,52	0,26
Chlornatrium Proz.	0,21	0,50	0,10	0,23	0,35	0,46	0,17
Zucker Proz. . .	1,62	1,92	1,68	1,28	0,84	0,88	0,87
Stärke Proz. . . einschl. Dextrine	0,84	0,58	Spur.	0,38	Spur.	0,51	0,92
Stickstoffsubstanz (N × 6,25) Proz.	2,89	2,41	1,11	1,26	1,40	1,43	1,09

Obst und Obstverwertung bespricht sehr ausführlich H. Rühle (Z. angew. 1905, 1853).

Vergiftungen durch Kratokbohnen. Durch den Genuß von Kratokbohnen, den Samen von Phaseolus lunatus, welche in Rotterdam eingeführt werden, um als Viehfutter zu dienen, starben 4 Personen, welche davon gegessen hatten. Nach A. Robertson und A. J. Wynne (Z. anal.) durch Blausäure, welche diese Bohnen entwickeln.

In Gemüsekonserven und Gurken ist nach G. Riess (Arb. Gesundh. 22, 663) Kupfer nach Ansäuern mit Salzsäure durch metallisches Eisen nachweisbar.

Alkoholfreie Getränke. Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien oder sehr alkoholarmen bierartigen Getränkes von Wahl & Henius (D. R. P. Nr. 160496) ist dadurch gekennzeichnet, daß die von der verzuckerten, nicht gekochten Maische abgezogene und gekühlte Würze ungekocht der Gärung unterworfen und erst nach der Gärung nach tunlichster Entfernung der Hefe zum Zwecke der Austreibung des Alkohols und der gleichzeitigen Hopfung mit Hopfen gekocht und alsdann abgekühlt wird, worauf das fertige Getränk entweder mittels Einleitung von Kohlensäure oder mittels gelinder Nachgärung noch mit Kohlensäure geschwängert werden kann.

Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien Getränkes aus vergorener Flüssigkeit, mittels des Vakuums, von H. Linzel und C. Bischoff (D. R. P. Nr. 160097) ist dadurch gekennzeichnet, daß man durch die alkoholische Flüssigkeit bei vermindertem Luftdruck einen Wasserdampfstrom und Luftstrom gemeinsam derart hindurchführt, daß durch teilweise Kondensation des Wasserdampfs die Flüssigkeit ständig bei gleichem Volumen erhalten und ihr Alkohol mit dem überschüssigen Wasserdampf und der verdünnten Luft abgesaugt wird.

Verfahren zur Herstellung alkoholfreier oder alkoholarmer Getränke aus sterilen vergorenen oder nicht vergorenen Fruchtsäften u. dgl. von C. Brünnecke (D. R. P. Nr. 162486) ist gekennzeichnet durch die Anwendung der Pilze Saccharomyces membranaefaciens oder Mycoderma cerevisiae bei reichlichem Zutritt steriler atmosphärischer Luft.

Verfahren zur Herstellung gegorener alkoholfreier Getränke mit bierartigem Aroma aus Bierwürze von K. Scholvien (D. R. P. Nr. 162622) ist dadurch gekennzeichnet, daß man sterile gehopfte oder ungehopfte Würze unter Abschluß der Außenluft in sterilen Gefäßen mit einer Reinkultur der Pilzgattung Citromyces vergären läßt.

Alkoholfreie Getränke untersuchten R. Otto und B. Tolmacz (Z. Unters. 9, 267). Darnach können die Apfelmoste aus dem Kgl. pomologischen Institut als Muster reinen, ohne Wasser- und Zuckerzusatz hergestellten Mostes gelten. Sie zeichnen sich durch einen entsprechend hohen Gesamtzucker und mittleren Säuregehalt aus. Sie enthalten 0,11 Proz. Alkohol. Die Moste sind aus frischen Früchten

und nicht aus Dörrobst hergestellt, was im Geschmack und Geruch zum Ausdruck kommt. — Donaths Naturmost aus Äpfeln zeigte verhältnismäßig niedrigen Gesamtzucker und Säuregehalt. Das Getränk mußte hiernach einen nicht unerheblichen Wasserzusatz erfahren haben. Aus diesen Gründen dürfte das Getränk die Bezeichnung „Naturmost“ nicht verdienen. — Donaths Naturmost aus Kirschen. Auch hier dürften die Verhältnisse ähnlich liegen und dürfte das Getränk infolge Wasser- und Zuckerzusatz nicht als „Naturmost“ bezeichnet werden können. Trotzdem das Getränk als „alkoholfrei“ bezeichnet wird, enthält es 0,42 g Alkohol in 100 cc. — Donaths Naturmost aus Heidelbeeren ist stark mit Wasser versetzt und gezuckert. Das Getränk kann wiederum nicht im Sinne des Mostes als „Naturmost“ gelten, sofern man darunter den reinen aus der Frucht gewonnenen Saft versteht. Auch wurden annähernd 0,5 Proz. Alkohol nachgewiesen. — Donaths Naturmost aus Preißelbeeren. Für diesen gilt dasselbe; es ist kein Naturmost. Alkoholgehalt 0,25 Proz. — Frutil aus Donaths alkoholfreien Naturmosten. Das mit Kohlensäure imprägnierte Produkt riecht nicht nach frischem Obst und hat den Geschmack nach schlecht gedörrten Birnen. Die Säure besteht größtenteils aus Citronensäure. Das Frutil ist ein künstlich aus Dörrobst hergestelltes Produkt mit Zusatz von Citronensäure und Kohlensäure. Der niedrige Rohrzuckergehalt läßt deutlich auf die Verwendung von nicht frischem Obst schließen. Mit Wasser verdünnt, erschien es ungenießbar. Auch ist der Preis von 0,50 Mk. für die Flasche sehr hoch. Das Frutil ist eine sehr minderwertige Ware. — Alkoholfreie Traubensäfte (Weißwein) von H. Lampe & Cp. in Worms hat wegen seiner auffallenden Abwesenheit von Fruchtgeruch, den Karamelgeruch nach Dörrobst, den nicht angenehmen Geschmack, mit Traubensaft sehr wenig gemeinsam, stellt vielmehr ein Kunstprodukt und keinen Natursaft dar. Alkoholgehalt annähernd 0,4 Proz. — Alkoholfreier Birnenwein Nektar der Kellerei Nektar in Worms a. Rh. ist nach den Untersuchungsergebnissen ein aus Birnen hergestellter Natursaft, der infolge niedrigen Säuregehaltes etwas fade schmeckt. — Alkoholfreier Burgunder (naturreiner Traubensaft) von Flach & Cp. in Geestemünde zeigt einen Geruch nach Äpfeln anstatt nach Trauben und schmeckt wie ein gezuckerter Most. Verdacht auf Malvenfarbstoffe begründet. Jedenfalls ist es sehr fraglich, ob hier ein naturreiner Traubensaft vorliegt. — Alkoholfreier Gravensteiner (naturrein) von Flach & Cp. in Geestemünde. Gegen dieses Produkt dürfte sich kaum etwas einwenden lassen, wenngleich ein Wasserzusatz nicht ausgeschlossen erscheint. Alkoholgehalt etwa 0,22 Proz. — Apfelblümchen. Das mit Kohlensäure imprägnierte Getränk riecht nicht nach frischen Äpfeln und schmeckt nach schlechtem Dörrobst. Es scheint hiernach nicht als ein aus frischen Früchten bereitetes gutes Erzeugnis. — Bilz, Limetta (alkoholfreies Erfrischungsgetränk) von Fr. Hartmann, Lage in L. und Hildesheim (gesetzlich geschützte Gebrauchsanweisung: 2. T. Limetta,

8 T. siedendes Wasser, 2 Stücken Zucker) ist eine konzentrierte sirupöse Flüssigkeit von aromatischem Geruch nach Himbeeren. Hier liegt sicher ein Kunstprodukt von Wasser, Zucker, Säure, aromatischen Stoffen u. s. w. vor, das mit frischem Obst so gut wie gar nichts zu tun hat. Die vorhandene Säure war hauptsächlich Weinsäure. — Ein noch minderwertigeres Getränk ist Agathon, ein konzentriertes alkoholfreies Getränk von Flach & Cp. in Geestemünde. Der vorhandene bittere Beigeschmack rührt wahrscheinlich von verarbeiteten Apfelsinenschalen her. Das Getränk enthielt Stärkezucker. — Pomril, alkoholfreies Getränk der Pomrilgesellschaft Cöln am Rhein, ist gleichfalls ein minderwertiges Kunstprodukt aus Dörrobst, stark mit Kohlensäure imprägniert. — Apfelin, konzentrierter unvergorener Apfelsaft, alkoholfrei, ist ein besseres Produkt als die vorgenannten, und es erscheint hier die Herstellung aus frischem Obst nicht ausgeschlossen. — Wenn auch in sehr vielen Fällen aus Geschmacksrücksichten ein entsprechender Wasser- und Zuckerzusatz bei der Herstellung dieser alkoholfreien Getränke nicht zu umgehen sein wird, so sollte man doch derartige Erzeugnisse niemals als „Naturmost“ bezeichnen, unter welchem Namen die ungewässerten und ungezuckerten Säfte aus frischen Früchten, nicht aus Dörrobst verstanden sein sollten. — Die Bezeichnung „Alkoholfreie Weine“ für derartige sterilisierte, unvergorene Getränke ist ganz unzulässig, da, bei uns in Deutschland wenigstens, Wein immer ein durch „alkoholische Gärung gewonnenes Erzeugnis ist. — Die meisten Getränke mit Phantasienamen, wie Frutil, Pomril, Bilz Limetta, Agathon, Apfelblümchen u. s. w., sind aus Dörrobst und ähnlichen Rohstoffen hergestellt und häufig nur mit Kohlensäure imprägnierte Mischungen von Zucker, Säure, aromatischen Stoffen, Wasser u. s. w.

III. Gruppe.

Gärungsindustrie.

Hefe und Gärung.

Zur Geschichte der Hefe und Zymase machte E. Buchner (Z. angew. 1905, 1477) folgende Mitteilungen: Es ist sicher, daß sich Liebig in seinem Hasse gegen alle Unklarheit, in seiner Wut auf die wenig befriedigende Vorstellung von einer Lebenskraft als Ursache der Gärung in den 40er Jahren des vorigen Jahrhunderts etwas zu weit vorgewagt hatte, indem er dem lebenden Zustand der Hefe alle Bedeutung für die Erklärung der Gärungserscheinungen absprach. Liebig sah sich auch etwa 30 Jahre später, i. J. 1869 gezwungen, gegenüber den Angriffen Pasteurs, einen Teil seiner Behauptungen zurückzunehmen und anzuerkennen, daß die Hefe ein lebendiger Organismus ist und als solcher nicht in Zersetzung begriffen sein und diese Zersetzung auf den Zucker übertragen kann. Von da ab war er der Ansicht, daß in der Hefe ein bestimmter Stoff vorhanden sei, welcher sich zersetze und den Zucker ins Verderben hineinreiße. Er schloß sich also im wesentlichen der Enzymtheorie an, die Moritz Traube schon 1858 aufgestellt. Aber auch jetzt war seine Position keine gesicherte. Insbesondere Pasteur kämpfte dagegen an, auch die Botaniker äußerten die größten Bedenken, so lange es nicht gelingen wollte, jenen hypothetischen Stoff von den Zellen abzuscheiden. Erst 25 Jahre später gelang es, den Nachweis zu führen, daß Liebig im Prinzip doch Recht hatte. Nun war der Sieg über die strengen Vitalisten erfochten, und die Stellungnahme unseres Altmeisters gegenüber Pasteur glänzend gerechtfertigt. Als Buchner Pettenkofer, der nahe Beziehungen zu Liebig unterhalten und dereinst seine Berufung nach München vermittelt hatte, von der neuen Tatsache Meldung machen konnte, brach er in die Worte aus: „Wie würde sich Liebig freuen!" — Durch Arbeiten anderer Forscher, besonders von Nencki, wurde damals die Aufmerksamkeit auf die Inhaltsstoffe der niederen Organismen gelenkt. Im Gespräch mit Buchners Bruder Hans war ihm klar geworden, daß alle Versuche, Substanzen aus dem Innern der Hefezellen unverändert zu gewinnen, bis dahin an dem Vorhandensein der Zellmembrane gescheitert waren,

die ein Extrahieren der Inhaltsstoffe in unverändertem Zustande durchaus verhindern. Es mußten also diese Zellhäute unschädlich gemacht werden, es mußten die Hefezellen mit Sand zerrieben und dann ausgepreßt werden. Als nun auf diesem Wege der Hefepreßsaft dargestellt war, wußten sie im ersten Augenblick nichts damit anzufangen, sie waren natürlich vollkommen befangen in den damals allgemein verbreiteten Anschauungen von Pasteur, von Nägeli und Sachs, daß eine Gärwirkung nach Tötung der Hefe ausgeschlossen sei. Es ergab sich, daß der Preßsaft eine ziemlich veränderliche Flüssigkeit darstellt. Es wurde versucht, ihn zu konservieren, ähnlich wie man Früchte durch Zuckerzusatz haltbar macht. Als aber nach einiger Zeit die ersten Gasblasen aufstiegen, da war zur Erklärung der Erscheinung nur mehr ein kleiner Schritt! Es waren die Bedingungen für die Isolierung des unveränderten Zellinhaltes richtig erkannt und die Zerreibung der Hefe gründlich durchgeführt.

Zellfreie Gärung. Nach Versuchen von E. Buchner und W. Antoni (Z. physiol. 44, 206) büßt Hefepreßsaft beim Stehen an der Luft innerhalb weniger Tage seine Gärkraft ein. Preßsaft aus untergäriger Bierhefe vergärt Rohrzucker ebenso rasch wie Traubenzucker. Der Vergärung der Disaccharide durch lebende Hefe geht eine Spaltung in Hexosen durch Enzyme voraus. Es schien wünschenswert, diese Annahme am Preßsaft zu prüfen und die Trennung der Invertase und Zymase zu versuchen, was jedoch nicht gelungen ist. Ferner werden die Angaben Bokornys nachgeprüft, daß die Invertase bei gewöhnlicher Temperatur durch hochkonzentrierte Zuckerlösungen beträchtlich stärker gehemmt wird als die Zymase, so daß sehr konzentrierte Traubenzuckerlösungen durch Hefe zwar noch vergoren werden, nicht aber ebenso hochprozentige Rohrzuckerlösungen, weil angeblich die hydrolytische Wirkung der Invertase und Spaltung der Saccharose nicht mehr eintritt. Von den beiden Zuckerarten wurde in Preßsaft möglichst viel gelöst, aber bei gleicher Konzentration beider Zucker konnten keine wesentlichen Unterschiede zwischen Rohr- und Traubenzucker erkannt werden. Nimmt man aber solche Mengen, daß zwar der Rohrzucker, jedoch nicht der Traubenzucker in Lösung geht, dann tritt mit Traubenzucker die Gärung rascher ein. — Um zu versuchen, ob in konzentrierten Rohrzuckerlösungen nach Zusatz von Preßsaft Invertierung nachzuweisen ist, wurden in 10 cc Wasser 20 g Rohrzucker gelöst und 0,2 cc frischer Hefepreßsaft darunter gemischt. Das Drehvermögen der Lösung betrug 57° 15′. Nach 5 Stunden war es auf 55°, nach 24 Stunden auf 46° zurückgegangen, womit die Wirksamkeit in dieser etwa 60proz. Rohrzuckerlösung bewiesen ist. — Weitere Untersuchungen zeigten, daß durch das Zerreiben der Dauerhefe eine meistens vorübergehende Schädigung der Gärkraft eintritt, gleichgültig ob die Dauerhefe nur mit reiner Zuckerlösung oder mit gezuckertem Hefepreßsaft, also einer Kolloidlösung, übergossen wird. — Formaldehyd hat auf empfindliche Enzyme keine sehr starke Einwirkung und kann in manchen Fällen als brauchbares

Antisepticum Verwendung finden. Natriumfluorid zeigte in ähnlichen Konzentrationen eine außerordentlich große Schädlichkeit für die Wirkung der Zymase. Chininchlorhydrat erhöht die Einwirkung von Acetondauerhefe und Rohrzuckerlösung; es wurde eine geringe Verstärkung der Gärwirkung bei Zusatz von 0,05 Proz. Chininchlorhydrat beobachtet. — Weitere Versuche lassen erkennen, daß die Gärung mit steigendem Zusatz von Äthylalkohol schrittweise abnimmt. Diese betrug bei Zusatz von 6 Proz. Alkohol bei einem Versuch $^1/_8$ der Gesamtgärleistung, bei zwei weiteren noch weniger.

Die Vorgänge bei der alkoholischen Gärung untersuchten E. Buchner und J. Meisenheimer (Ber. deutsch. 1905, 620). Darnach besteht kein Zweifel mehr, daß die Milchsäure beim Zerfalle des Zuckers eine hervorragende Rolle spielt und als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung aufzufassen ist. Unter welchen Umständen im Preßsaft Milchsäurebildung, unter welchen Zerfall von solcher eintritt, darüber können vorläufig nur einige Vermutungen geäußert werden; es scheint, daß Zusatz von viel Zucker, sowie von etwas Milchsäure das Verschwinden der letzteren Substanz in den weitaus meisten Fällen begünstigt; ferner ergeben Preßsäfte mit geringer Gärkraft gewöhnlich Abnahme der vorhandenen Milchsäure, umgekehrt stark gärkräftige die Bildung von solcher. Während im Sommer des Jahres 1903 regelmäßig in den Preßsäften ein Verschwinden von Milchsäure zu beobachten war, haben wir in den Wintermonaten von Dezember bis März Neubildung von Milchsäure festgestellt, wogegen wieder im Juli und August 1904 selbst zugesetzte Milchsäure vergoren wurde. Diese Regelmäßigkeit dürfte kaum eine zufällige sein. Alle Versuche, eine weitere Zwischenstufe zwischen Glukose und Milchsäure zu fassen, sind bisher ergebnislos verlaufen. Die von uns vermutete intermediäre Bildung einer Dioxy-γ-ketonsäure verliert damit an Wahrscheinlichkeit; wir schließen uns nunmehr der von A. Wohl, sowie von J. U. Nef geäußerten Ansicht an, daß Methylglyoxal als das erste Umwandelungsprodukt der Glukose auch bei der Gärung zu betrachten ist. Schon in der ersten Mitteilung wurde die Annahme gemacht, daß die Spaltung des Zuckers bei der alkoholischen Gärung unter intermediärer Bildung von Milchsäure auf die Wirkung zweier verschiedener Enzyme zurückzuführen sei. Es scheint nunmehr an der Zeit, den beiden Enzymen auch Namen zuzuteilen; wir bezeichnen den Zucker in Milchsäure spaltenden Körper von nun an speziell als Zymase (genauer Hefenzymase), wogegen der Milchsäure in Alkohol und Kohlendioxyd spaltende Stoff Lactacidase heißen soll.

Die Arbeit der Zymase und der Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen. Nach P. Gromow und O. Grigoriew (Z. physiol. 42, 299) enthält „Zymin“ ein stark wirkendes proteolytisches Enzym (Endotryptase Buchners). Die Arbeit der Endotryptase wird stark gehemmt durch Saccharose, Glykose, Laktose, Mannit und Glycerin. Je konzentrierter die Saccharoselösung ist, desto

stärker ist ihre hemmende Wirkung auf die Arbeit der Endotryptase. Die hemmende Wirkung der angeführten Nährsubstanzen hängt wahrscheinlich zusammen mit der Begünstigung der Eiweißsynthese. In den zur Eiweißsynthese untauglichen Glykokolllösungen hingegen geht ein fast ebenso starker Zerfall vor sich wie in Wasser. Die Zerfallprodukte hemmen den weiteren Zerfall der Eiweißstoffe. Salpeter und Chlorkalium regen die Arbeit der Endotryptase an, sowohl in Gegenwart von Kohlenhydraten, wie auch in deren Abwesenheit. Chinin und Alkohol wirken stark hemmend auf die Arbeit der Endotryptase. — Die Wirkungen giftiger Substanzen und verschiedener Salze auf die Zymase und die Endotryptase sind einander entgegengesetzt. Stoffe, welche die Arbeit der proteolytischen Endotryptase hemmen, vergrößern gleichzeitig die Arbeitsfähigkeit der Zymase; solche, welche die Arbeit der Endotryptase beschleunigen, wirken schädlich auf die Tätigkeit der Zymase.

Die Zymase und die alkoholische Gärung bespricht A. Harden (J. Brew. 1905, 2). Aus Oberhefe hergestellter Preßsaft unterscheidet sich nur wenig von dem nach Buchner aus Unterhefe hergestellten. Anfangs scheint der Preßsaft aus Oberhefen ein geringeres Gärvermögen zu haben als der aus Unterhefe, dann aber beschleunigt er die Gärung. Läßt man den Preßsaft ohne Zucker stehen, so tritt Selbstgärung ein. Läßt man den Saft einige Zeit mit Tuluol stehen, so scheidet er beim Kochen keine Eiweißflocken mehr aus. Das Eiweiß ist verschwunden, in nicht mehr koagulierende Eiweißstoffe übergeführt, durch die Wirkung eines proteolytischen Enzyms, das in vieler Hinsicht dem Trypsin ähnelt, sich von diesem jedoch dadurch unterscheidet, daß es besser in schwach saurer Lösung arbeitet, während Trypsin schwach alkalische Lösung vorzieht. — Harden hat gefunden, daß der Stickstoffgehalt in 5 cc Saft etwa 50 cc Zehntel-Normal-Ammoniak entspricht, manchmal aber auch nur 40, manchmal aber auch 80 cc. Ungefähr $^2/_3$ des Stickstoffs sind fällbar durch Tannin. Steht der Hefensaft etwa 3 bis 4 Tage bei 25°, so verwandelt sich fast der ganze koagulierbare Stickstoff in nicht mehr koagulierbaren. Diese Veränderung vollzieht sich im Hefensaft sowohl bei Gegenwart, als auch bei Abwesenheit von Zucker; doch hemmt der Zucker etwas die Eiweißverdauung. — Bislang konnte man die beiden Enzyme nicht trennen, und bei allen Versuchen mit dem Hefensaft war das proteolytische Enzym zugegen. Beide Enzyme werden durch Alkohol gefällt. Die Fällung vergärt Zucker und baut Eiweiß ab. Der Hefensaft kann auch zur Trocknis gebracht werden, ohne sein Zucker- und Eiweißspaltungsvermögen zu verlieren. — Beide Enzyme bleiben auch in der Zelle unzerstört, wenn die Hefe durch Alkohol und Äther getötet wird, noch besser durch Aceton und Äther. Diese erhaltene „Dauerhefe“ oder Zymin läßt sich lange aufheben, ohne ihr Gärvermögen zu verlieren. Sie ist gärkräftiger als der Hefenpreßsaft, sie vergärt fast sechsmal mehr Zucker. Offenbar ist also das Koagulieren der Eiweißkörper und die Wasserentziehung durch Alkohol weniger schädlich für die Enzyme der Hefe, als das Zerreiben der Zellen

und das Auspressen unter hohem Druck. — Die Gärung, welche der Hefensaft bewirkt, ist sehr beschränkt im Vergleich zur Gärwirkung der lebenden Hefe. Auch unterscheidet sich hierin die Zymase erheblich von anderen Enzymen, z. B. von der Invertase und Maltase, die im stande sind, große Mengen Rohrzucker bez. Maltose zu hydrolysieren. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Zymase in ihrem chemischen Charakter erheblich verschieden ist von dem vieler anderer Enzyme. — Nicht nur ist die Gärung durch Hefensaft eine sehr beschränkte, sondern die Gärkraft verschwindet auch sehr rasch beim Stehenlassen des Hefensaftes. Hefenpreßsaft, welcher 17 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen war, hatte seine ganze Gärwirkung verloren. Selbst nach nur 5- bis 6stündigem Stehen geht die Gärkraft des Saftes auf die Hälfte zurück. Die Ursache dieser Erscheinung hat man auf die Tätigkeit des proteolytischen Enzyms zurückführen wollen, das die Zymase einfach verdaut und damit zerstört. — Der einzige Weg, die Zymase von den sie begleitenden Substanzen zu trennen, ist der der Dialyse. Die Dialyse ist aber ein langsamer Prozeß, und wenn man den Hefensaft länger als 24 Stunden dialysieren läßt, so büßt er seine ganze Gärkraft ein. Es wurde daher die Methode der schnellen Dialyse von Martin versucht, die darin besteht, daß man durch die Haut einer Kolloidalsubstanz dialysiert. Man filtriert durch ein gewöhnliches Porzellan-Pasteur-Chamberlainfilter eine 10proz. Lösung von Gelatine. Wenn die Poren des Filters mit Gelatine gefüllt sind, läßt man abkühlen, wäscht auf der Außen- und Innenseite das Filter mit heißem Wasser ab und läßt das Filter vollkommen auskühlen. Man erhält auf diese Weise ein Porzellanfilter, dessen Poren mit fester Gelatine gefüllt sind, und durch dieses kann man unter beträchtlichem Druck eine sehr vollständige Dialyse in kurzer Zeit durchführen. — Bislang war es nur möglich in 6 bis 7 Stunden etwa 30 cc Filtrat zu erhalten; das ist das äußerste an Zeit, die man verwenden kann, weil die Gärkraft des Saftes rasch schwindet. Man erhält auf diese Weise ein klares Filtrat, das nun ein klein wenig durch Tannin fällbaren Stickstoff enthält. Auf dem Filter bleibt ein Rückstand von lichtbrauner Farbe, der aus Eiweiß und Dextrinen des Hefensaftes besteht und auch einen Teil des proteolytischen und alkoholischen Enzyms enthält. Diese Haut wurde dann in Wasser gelöst, und dann wurden folgende Gärungen angesetzt:

	Hefensaft	Filtrat	Rückstand	Rückstand und Filtrat
1.	—	0,013	0	0,068
2.	0,0704	0	0,001	0,051
3.	0,0704	0,001	0,008	0,064
4.	—	0	0,007	0,040

Die Zahlen geben die Gramme Kohlensäure an, die in jedem Falle gebildet wurden. Daraus geht hervor, daß man die die Zymase aktivierende Substanz so vollständig trennen kann, daß in einigen Fällen so gut wie keine Gärung stattfindet, weder mit dem Rückstand, noch mit dem Filtrat

allein. Mischt man jedoch beide, so findet eine Gärung statt, die vergleichbar ist der des ursprünglichen Hefensaftes. — Es erscheint wahrscheinlich, daß die Zymase auch in dieser Beziehung verschieden ist von anderen Enzymen, daß es der Gegenwart einer anderen Substanz bedarf, die von anderen Forschern als Koferment bezeichnet wird, um sie zur charakteristischen Wirkung zu bringen. (Vgl. W. Brauer. 1905, 713.)

Die reduzierenden Enzyme und ihre Beziehungen zur Alkoholgärung bespricht Neumann-Wender (Österr. Brennereiztg. 1905 Nr. 4). Ist es auch wahrscheinlich, daß die reduzierenden Enzyme zu den Zymasen in Beziehung stehen, so muß doch die Annahme von Grüss, daß die Hydrogenase und Buchners Zymase identisch sind, für unhaltbar bezeichnet werden. Es ist noch nicht erwiesen, daß die Zymase durch die Membran diffundiert, während nach dem Versuche von Tolomei das reduzierende Enzym durchfiltriert. — Ferner ist es bisher nicht gelungen, das gärungserregende Enzym aus den Zellen auszuziehen, während der Reduktionskörper von Grüss, der mit der Hydrogenase identisch sein soll, mit Glycerin extrahiert werden kann. Es ist auch die Identität der Hydrogenase mit der Katalase nicht erwiesen, so daß es sich um zwei ganz verschiedene Enzyme handelt. Ebenso muß die Identität der Katalase mit der Zymase bestritten werden, da die Wirkung der Zymase durch Sodalösung sowie durch Alkohol geschädigt wird, während dies bei der Katalase nicht der Fall ist. Ferner liegt die Vernichtungstemperatur der Zymase bedeutend niedriger als die der Katalase, und endlich wird die Zymase durch proteolytische Enzyme zerstört, während die Katalase nicht oder doch nur in unerheblichem Maße angegriffen wird.

Hefekatalase. Nach W. Issajew (Z. physiol. 44, 546) wirken Salze und Alkalien auf die Reaktion katalytisch; es existiert für sie eine Optimalkonzentration. Kaliumverbindungen wirken auf die Reaktion günstiger als Natriumverbindungen. Schwache Alkalien extrahieren aus der Hefe mehr Katalase als Wasser. Säure und Jod zerstören die Katalase. Die Wirkung der Katalase steigt mit deren Menge, aber viel langsamer als die letztere.

Dynamik der zellfreien Gärung. H. Euler (Z. physiol. 44, 53) bestätigt, daß die Geschwindigkeit der Zuckerzersetzung der Zymase abnimmt mit steigender Zuckerkonzentration. Die Schütz-Borissowsche Regel, der zufolge die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel der Enzymkonzentration ist, gilt nicht für die Zymase. Hierin gleicht die Zymase der Invertase ebenso wie bei beiden Enzymen auch eine Abhängigkeit der Gärungsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration des Zuckers zu erkennen ist.

Gärungserregende Enzyme aus Pflanzen. J. Stoklasa (Centr. Bakt. 13, 86) hat aus verschiedenen Pflanzenorganen ein der Buchnerschen Zymase analoges gärungserregendes Enzym isoliert. Diese „Alkoholase" wurde bisher gefunden in Zuckerrübenwurzeln, Kartoffelknollen, Keimlingen von Erbsensamen, 20tägigen Pflänzchen von

Pisum sativum, Gerstenkeimlingen, sowohl bei normaler wie bei anaerober Atmung. Zur Isolierung wurde das frische Pflanzenmaterial zerrieben und daraus unter einem Drucke von 300 At. der Saft ausgepreßt. Je 500 cc Saft wurden mit 400 bis 500 cc Alkohol und 200 bis 300 cc Äther versetzt, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sofort abgehebert und in dünnem Strahle in einen mit Äther gefüllten hohen Cylinder eingetragen. Es setzt sich rasch ein Niederschlag ab, der nach abermaligem raschem Abgießen des Äthers an der Pumpe abgesaugt und im Vakuumtrockenapparate bei 25 bis 30° getrocknet wird. Beim Vermischen der fein zerriebenen trockenen Masse mit 10 bis 15proz. Glykose- oder Fructoselösung tritt sofort Gärung ein, die bei 30° sehr lebhaft ist. Nach 14 Tagen haben die trockenen Enzyme ihr Gärungsvermögen fast vollständig verloren. Beim Erhitzen auf 100° während 4 bis 6 Std. geht dieses noch nicht vollständig verloren. Die Untersuchung des Gärungsprozesses ergab, daß das nach der Gleichung



$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5OH$$

berechnete Verhältnis zwischen Kohlendioxyd und Alkohol in den meisten Fällen sehr annähernd erreicht wurde; nebenbei bildete sich etwas Milchsäure.

Untersuchungen an ruhenden Kulturhefen im feuchten und abgepreßten Zustande von W. Henneberg (Z. Spirit. 1905, 1 bis 48). Auf die umfassenden Versuche sei verwiesen; hier kann nur die Zusammenfassung der Ergebnisse mitgeteilt werden: I. Versuche mit absoluten Reinkulturen im feuchten Zustande. A. Die Lebensdauer der Hefen ist abhängig von: 1. der Rasse. Am längsten lebt Rasse XII, dann folgen Rasse II und Hefe Frohberg und zuletzt die obergärige Brauereihefe. Rasse XII stirbt, besonders anfangs, viel weniger schnell ab als Rasse II. — 2. der Temperatur. Im allgemeinen leben diese Hefen über 30° eine Woche, Rasse II und XII bei 23 bis 30° 4 1/2 Wochen und die obergärige Brauereihefe fast 3 Wochen. Bei 8 bis 11° bleiben fast sämtliche Zellen 4 1/2 Wochen bei Rasse II und XII, und 2 1/2 Wochen bei der obergärigen Brauereihefe am Leben. — 3. der Herzucht: Längeres Verweilen in der vergorenen Würze bedingt frühzeitiges Absterben (Rasse II und XII). — 4. der Hefemenge: In größeren Mengen lagernde Hefe stirbt früher ab als kleinere Mengen (Rasse II und XII, obergärige Brauereihefe). — 5. der Lage in der Hefemenge: An der Oberfläche sterben die Zellen später als in der unteren Hefemenge. — 6. dem Feuchtigkeitsgrad: Auf feuchter Watte ist die Lebensdauer bei Rasse II und XII anfangs länger, dann viel kürzer. Bei der obergärigen Brauereihefe dagegen ist die Anzahl der lebenden Zellen von Anfang an geringer. — 7. dem Wasserzusatz: Die Brennereihefen sterben bei größerem Wasserzusatz schneller ab, während die obergärige Brauereihefe keinen Unterschied zeigt. — 8. dem Luftzutritt: Ein Überschichten mit Paraffin bedingt ein schnelles Absterben. — 9. dem Glykogengehalt. Die glykogenhaltigen Zellen von Rasse II und XII leben länger als glykogenfreie. — 10. dem Zellindividuum. Wenige, sehr widerstandsfähige

Zellen überleben lange Zeit die Hauptmenge. — 11. der Art der Infektion. Ohne schädlichen Einfluß sind: a) Manche Milchsäurebakterienarten (Bacillus I für Rasse II, Bacillus IV und VII für Rasse XII). b) Manche Fäulnisbakterien (bisher: B. Proteus mirabilis und B. fluorescens liquefaciens). c) Die Essigbakterien und Milchsäurebakterien auf einzelne widerstandsfähige Zellen im weiteren Verlauf des Versuches. — Die Zellen werden abgetötet: a) durch Oidium lactis (obergärige Brauereihefe); b) durch bestimmte Milchsäurebacillenarten (II, III, V, Rasse II und XII, ebenso durch B. Hayducki und B. Buchneri die obergärige Brauereihefe); c) durch Essigbakterien (B. ascendens, aceti?). Im Gegensatz zur obergärigen Brauereihefe sind die Brennereihefen viel widerstandsfähiger; d) durch Bact. coli commune, B. Proteus Zenkeri, B. Proteus Hauseri, B. prodigiosus, B. fluorescens non liquefaciens und Bacillus des Kieler Hafens. (Bisher nur Hefe Frohberg untersucht.) — B. Durch die Hefeenzyme werden in der Entwickelung die unter d genannten Bacillen mit Ausnahme des B. prodigiosus und des Kieler Bacillus gehemmt. Außerdem wird auch die Entwickelung von B. Proteus mirabilis und B. fluorescens liquefaciens gehemmt. — C. Die unter d genannten Bacillenarten bedingen in der Hefemasse eine stark alkalische Reaktion unter reichlicher Ammoniakentwickelung. Bei vier Arten entsteht ein deutlicher Käsegeruch, bei prodigiosus und dem Kieler Bacillus ein unangenehmer Fäulnisgeruch. — D. Unter bestimmten Bedingungen bilden sich abnorme Zellen, über die bereits in einer früheren Mitteilung berichtet ist. — II. Untersuchungen an abgepreßten Fabrikhefen (keine absoluten Reinkulturen): A. Beobachtungen an den Hefezellen. 1. Die Lebensdauer ist abhängig von: a) der Rasse: Die untergärige Hefe ist am wenigsten widerstandsfähig. Die Herzucht in der Brauerei war aber eine völlig andere als die der übrigen drei Rassen. Im allgemeinen ist Rasse II am meisten widerstandsfähig (an der Oberfläche), dann Rasse XII (in der Tiefe) und etwas weniger die obergärige Brauereihefe. — b) der Temperatur: Über 20° lebt die

untergärige Hefe	etwa 20 Tage
obergärige Brauereihefe	„ 35 „
Rasse XII	„ 38 „

Bei etwa 10° lebt die

untergärige Hefe	etwa 80 Tage
obergärige Brauereihefe	„ 80 „
Rasse XII	„ 100 „

c) der Lage in der Hefemenge. Die untergärige Bierhefe und die beiden Brennereihefen sterben normaler Weise an der Oberfläche langsamer ab als in der unteren Hefemenge. Besonders auffallende Unterschiede ergeben sich bei Rasse II, da hier 10 bis 15mal mehr Zellen oben als unten (einmal oben 70 Proz., unten 0) leben. Die obergärige Brauereihefe aber scheint normaler Weise an der Oberfläche früher als unten im Gefäß abzusterben. Rasse II stirbt in der Tiefe schneller ab

als Rasse XII. Die Hefezellen sterben nicht an allen Stellen in der Hefemasse gleich schnell ab, wie sich bei zu gleicher Zeit und in Zwischenräumen von einigen Tagen entnommenen Proben öfters zeigte. — d) dem Feuchtigkeitsgrad: Durch Wasserzusatz zur Oberfläche wird bei den beiden Brauereihefen ein frühzeitigeres, dagegen bei den Brennereihefen ein späteres Absterben verursacht. — e) dem Luftzutritt: Bei Paraffinüberschichtung, also beschränktem Luftzutritt, starben die Zellen der obergärigen Brauereihefe schneller, die der Rasse XII langsamer ab. Möglicherweise ist der günstige Einfluß im letzteren Falle auch durch das Fehlen der schädlichen Oberflächenvegetation zu erklären. — Watteverschluß des Gefäßes, d. h. reichlicher Luftzutritt, hatte bei Rasse II keinen besonderen, bei der obergärigen Brauereihefe einen ungünstigen und bei Rasse XII je nach dem Infektionsgrad einen günstigen oder ungünstigen Einfluß. — Reichlicher Luftzutritt infolge des losen Einbringens der Hefe in die Gefäße ließ Rasse XII schnell absterben (wohl ebenfalls infolge der stärkeren Infektion.) — Bis auf den Grund gehende Luftröhren hatten bei Rasse II keinen besonderen Einfluß. — Sehr flachgepreßte Hefemenge bei Rasse XII ergab in dem Absterben der oben und der unten befindlichen Hefezellen keinen Unterschied. — Sauerstoffentziehung durch alkalische Pyrogallollösung verursachte bei Rasse II ein frühzeitiges Absterben an der Oberfläche. — f) der Art der Infektion: Am meisten schädlich sind die Essigbakterien (besonders für die Bierhefen), und zwar für die obergärige Bierhefe am meisten, wenn zugleich Wasser zugesetzt wurde. Bei Rasse II waren diese Bakterien in 2 Versuchen (von 10) ohne besonderen Einfluß. — Schädlich sind auch manchmal Milchsäurebakterien (Rasse II und XII). Ebenfalls schädlich ist Penicillium (Rasse II und XII). Von günstigem Einfluß ist bei Rasse II und XII eine Überwachsung durch Oidium lactis (von keinem besonderen Einfluß bei den Bierhefen). Die übrigen fremden Organismen, wie Pediococcus, wilde Hefen, Fäulnisbakterien sind ohne besonderen Einfluß. Letztere stellen sich erst nach dem Absterben der Hefemenge ein. — 2. Aussehen und Beschaffenheit der Hefezellen: a) an der Oberfläche der Hefemenge: α) Sporen, und zwar bis zu 5 Proz. wurden bei 16 bis 27° nur von Rasse XII gebildet. Bei den beiden Brauereiheferassen wurden solche niemals, bei Rasse II bisher nur sehr selten beobachtet. — β) Größere Fettansammlung in den Oberflächenzellen fanden sich bei sämtlichen vier Rassen. Bei Rasse XII waren bei 6 bis 27° 5 bis 10 Proz. der Zellen fettreich. Die obergärige und untergärige Brauereihefe wiesen bei 16 bis 25° bis 80 Proz. fettreiche Zellen auf. Unter 15° konnte keine Fettbildung bei den Bierhefen beobachtet werden. Je wärmer die Temperatur, desto schneller ist die Fettbildung (bei 27° bis zum 9. Tage, bei 6° bis zum 40. Tage bei Rasse XII). Die Hefen mancher Sude sind fettreich, anderer fettarm (Rasse XII, obergärige Brauereihefe). — Paraffinüberschichtung verhindert die Fettbildung, Wasserzusatz begünstigt dieselbe (Rasse XII). Schon 1 cm unter der Oberfläche fehlt die Fettansammlung. Letztere ist also vom Luftzutritt

abhängig. Das Fett bleibt bei der Selbstverdauung erhalten, indem es in den Zellen zu einem großen Tropfen zusammenfließt. — γ) Die toten Zellen verlieren oft ihre ursprüngliche Gestalt durch Schrumpfung. — δ) Durch Einwirkung des Penicilliums kann die Zellwand aufgelöst werden (nur 5 Proz. in einem Versuch hatten noch Haut, Rasse XII), so daß der Inhalt, Fett u. s. w. in Freiheit gelangt. Manche Hefen scheinen leichter dieser Einwirkung zugänglich zu sein (dünnere Haut?). — b) in der Tiefe der Hefemenge: α) Sporen fehlen stets. β) Es finden sich niemals Fettansammlungen. γ) Die toten Zellen behalten meist die Form der lebenden. δ) Die Zellhaut bleibt auch in ein Jahr alten Hefebüchsen stets erhalten. — c) α) Überall, besonders in der unteren Hefemenge, finden sich bei sämtlichen Rassen Zellen, die sich nicht mit dünner Anilinfarbe färben, deren Körnchen normal gelagert sind, die eine Vakuole besitzen und die sich nur durch etwas geringere Abmessungen, durch helles Plasma und stärker hervortretende Eiweißkörnchen und Fetttröpfchen, sowie durch das Fehlen des Fortpflanzungsvermögens von den normalen Zellen unterscheiden (kranke oder sterbende Zellen). Andere Zellen sprossen nur sehr langsam und wenig aus (matte Zellen). Nach Einbringen in Würze werden die erstgenannten Zellen durch Kontraktion des Plasmas meist doppelwandig, sterben also bald ab. β) Abnorm große Zellen finden sich bei sämtlichen Rassen mit Ausnahme der untergärigen Hefe selten (vergl. die frühere Mitteilung hierüber). Sie haben sich erst nach dem Absterben der Hauptmenge meist bei niedrigen Temperaturen nachträglich gebildet. Es kann unter Umständen also eine geringe Vermehrung stattfinden. γ) Bei Gegenwart von Essigbakterien erscheint das Plasma der abgetöteten Zellen wie geronnen (obergärige Brauereihefe). Durch Peptasewiıkung wird später auch hier der Inhalt aufgelöst. δ) Bei Kälte (6 bis 9°) geht die Selbstverdauung in den toten Zellen nur äußerst langsam vor sich (Rasse XII, Rasse II, obergärige Brauereihefe). Sehr langsam ist selbst noch bei 18 bis 22° die Peptasewirkung bei der untergärigen Hefe. In den sehr alten (ein Jahr) Hefemengen sind sämtliche Zellen bis auf wenige Plasmareste und Fetttröpfchen leer. — B. Beobachtungen an der Hefemenge. 1. Das Weich- und Flüssigwerden entsteht hauptsächlich durch den Austritt des Vakuolsaftes, weniger durch das bei der Atmung u. s. w. sich bildende Wasser. Ein gleichmäßiger ursprünglicher Feuchtigkeitsgehalt vorausgesetzt, ist das Weichwerden abhängig von: a) der Rasse. Am frühesten wird die untergärige Hefe, dann die obergärige Bierhefe und Rasse II, zuletzt Rasse XII flüssig; b) der Temperatur. Im allgemeinen sind die Hefemengen von Rasse II, XII und der obergärigen Brauereihefe bei etwa 22° ungefähr am 15. Tage weich und am 30. Tage flüssig, die der untergärigen Hefe am 4. Tage weich und am 17. Tage flüssig. Bei 15° ist Rasse XII und die obergärige Brauereihefe ungefähr am 23. Tage weich und am 62. Tage flüssig, die untergärige am 17. bez. 30. Tage. Unter 10° sind die betreffenden Zahlen bei Rasse XII 78 und 100, bei der obergärigen Brauereihefe etwa 55 und 105 und bei der untergärigen

9 bis 42 und 45 bis 73; c) der Anzahl der wirklich toten Zellen (nicht der nur fortpflanzungsunfähigen). Im Durchschnitt einiger Versuchsreihen war Rasse XII noch fest bei 78 (oben) bei 58 Proz. (unten) aussprossenden Zellen, weich bei 40 bis 51, dickflüssig bei 6 bis 17 und flüssig bei 0 bis 4. Rasse II war weich bei 80 bis 34, dickflüssig bei 33 bis 0 und flüssig bei 0. Die obergärige Brauereihefe war weich bei 88 bis 86, dickflüssig bei 60 bis 19 und flüssig bei 0 bis 5. Die untergärige Hefe war weich bei 85 bis 69, dickflüssig bei 71 bis 50 und flüssig bei 28 bis 27 Proz. Letztere ist im allgemeinen also am ehesten flüssig, was vielleicht auf größeren Wassergehalt in den Zellen oder auf ein schnelleres Austreten des Vakuolwassers deutet; d) der Menge des aus den Zellen ausgetretenen Wassers. Die Hefemenge braucht z. B. bei völligem Mangel an fortpflanzungsfähigen Zellen nicht dünnflüssig zu sein, da letztere noch Zellsaft in verschiedener Menge besitzen. Die abgestorbenen Zellen halten je nach den Bedingungen verschiedene Mengen Wasser zurück, wie aus den verschiedenen Maßen zu erkennen ist; e) der Infektion, da die Zellen manchmal, wie z. B. durch Essigbakterien, schnell abgetötet werden. Die Hefemenge kann daher oben oder unten je nach der Stelle der Infektion zuerst flüssig werden. — 2. Langsames Eintrocknen wirkt günstig, dagegen ein schnelles ungünstig (in Papier eingewickelte Hefe). — 3. Durch Vergärung des Glykogens entsteht allmählich in den Hefemengen Alkohol und Kohlensäure. Je nach dem Glykogengehalt ist die Menge verschieden (bei Rasse XII z. B. 0,7 Vol.-Proz., bei Rasse II 3 Proz.). Bei höherer Temperatur wird das Glykogen schnell vergoren; so bildete sich bei 35° in drei Tagen bei der obergärigen Bierhefe 5,75 Proz. Alkohol. In sechs bis sieben Monate alten Hefen (in Büchsen) fand sich nur noch 0,4 bis 0,5 Proz. Alkohol. — 4. Die Reaktion ist zuerst schwach sauer (Rasse II und XII). Infolge der oberflächlichen Vegetation von Penicillium und Oidium wird die oben befindliche Hefemenge alkalisch. Die Hefemenge in der Tiefe wird (wahrscheinlich durch die Einwirkung der Milchsäurebakterien) allmählich stark sauer. Es handelt sich um Kohlensäure, Essigsäure und besonders Milchsäure (?), die aus dem Glykogen und wohl auch aus dem Eiweiß (der toten Zellen) entstanden. Sehr alte (7 bis 11 Monate) in Büchsen ruhende Hefemengen reagieren entweder überall sauer oder überall alkalisch, oder oben alkalisch, unten sauer. Ersteres ist der Fall, wenn die Pilzdecke (Oidium, Penicillium, Fäulnisbakterien) eingesunken ist, alkalische Reaktion dagegen bleibt bei Erhaltung der Pilzdecke bestehen. Saure Reaktion (bis 4,5 Proz. auf Milchsäure berechnet) verursacht eine für lange Zeit unveränderte Beschaffenheit der alten Hefemassen. — 5. Blaugraue Farbe der Oberfläche fand sich in Hefen mancher Sude bei Rasse XII und der obergärigen Brauereihefe. Paraffinüberschichtung, ebenso die Anwesenheit von Essigbakterien (Säure!) verhindert das Auftreten dieser Färbung. Die unten befindliche Hefemenge behält sehr lange, oft dauernd, ihre weißliche Farbe, während die an der Oberfläche infolge der Pilzvegetation gelb,

grün, rot oder dunkel, öfters schwärzlich gefärbt wird. Sehr alte, flüssig gewordene Hefemengen sind entweder gelblich (bei saurer Reaktion) oder schwärzlich (alkalisch) gefärbt. Manchmal war durch bestimmte Fäulnisbakterien eine rötliche und durch Penicillium eine intensiv gelbe Färbung aufgetreten. — 6. Der üble Geruch geht stets von der Oberfläche aus, wenn hier Oidium, Penicillium oder Fäulnisbakterien sich angesiedelt haben. Ammoniak entsteht dabei in großer Menge. Eine Paraffinschicht verhindert dessen Bildung. Unter bestimmten Bedingungen (bei geringer Entwickelung) entsteht durch Oidium ein deutlicher Käsegeruch (Camembert, später Harzkäse oder Limburger Käse). Die unten in der Büchse befindliche Hefe riecht meist nur schwach säuerlich. — Schwefelwasserstoff entsteht unter besonderen Bedingungen wahrscheinlich durch bestimmte Milchsäurebacillen, besonders reichlich bei Paraffinabschluß. Essiggeruch ließ sich bei Anwesenheit von Essigbakterien stets wahrnehmen. Wenn außer Milchsäurebacillen keine anderen Organismen aufgekommen waren, so roch die flüssig gewordene Hefemenge nur nach Hefeextrakt (Brauereihefen). Sehr alte Hefen zeigten bei alkalischer Reaktion einen widerlichen Gestank, bei saurer öfter einen an Limburger Käse erinnernden oder fast keinen Geruch. Manchmal fand sich auch hier nur ein angenehmer Hefeextraktgeruch vor. — 7. Die Infektion ist infolge der vorschriftsmäßigen Herstellungs- und Behandlungsweise der untersuchten Hefen zunächst nur äußerst gering. Eine Infektion war daher bei kälterer Temperatur während längerer, bei wärmerer während kürzerer Zeit öfters nicht nachzuweisen. So wurde z. B. bei Rasse II bei 18 bis 20° am 7. Tage (ein Versuch), bei Rasse XII bei 11 bis 16° am 25. Tage (ein Versuch), bei 19 bis 21° am 9. Tage (ein Versuch) keine Infektion beobachtet. Die obergärige und untergärige Brauereihefe bleibt noch während längerer Zeit, wohl sicher infolge des Hopfenzusatzes, ohne Infektion. Bei ersterer wurden z. B. bei 6 bis 11° 56 bis 72 Tage und bei 19 bis 22° 23 Tage, bei letzterer bei 6 bis 11° 17 bis 52 Tage und bei 19 bis 22° 5 Tage keine fremden Organismen in manchen Versuchen gefunden. — Die nach dem alten Verfahren hergestellte Hefe (Rasse XII) war stark infiziert. — Die Infektion kann zuerst nur „lokal“ sein: Trennt man die Hefemenge in verschiedene Gefäße, so ist die Haltbarkeit nicht ganz gleich. Schimmelpilze und Oidium wachsen nur auf der Oberfläche. Die Bakterien in der Hefemenge vermehren sich teilweise erst nach dem Absterben der Hefen, da sie von deren Zerfallstoffen leben. — a) Der Ursprung der zu allen Zeiten bei der Herstellung möglichen Infektion ist die Luft, das Ernährungsmaterial und die Einsaathefe. — b) Zum Nachweis von geringer Infektion muß eine Anreicherung stattfinden. Essigbakterien und Kahmhefen wachsen beim Einimpfen der Hefemenge in sterilem Bier. Kahmhefen und Exiguus-Hefe, sowie Oidium und Penicillium entwickeln sich in Kolonien auf der Oberfläche der festgepreßten Hefe. Milchsäurebacillen lassen sich in der Weise anreichern, daß man die Hefezellen bei 58° abtötet und die so behandelte Hefe dann in sterile Maische bringt und bei

warmer Temperatur aufbewahrt. Bei reichlicher Infektion gelingt der Nachweis in hängenden Würzetröpfchen. — c) Um eine stärkere Infektion zu verhüten, ist zur Abtötung der fremden Organismen die Maische nach der Säuerung mindestens auf 68° zu erhitzen, die Einsaathefe muß natürlich so rein wie möglich sein. — d) Die auf der Hefemenge spontan wachsenden fremden Organismenarten sind folgende: Mucor, Penicillium, Oidium, Kahmhefe, Anomalus, Exiguus-Hefe, Fäulnisbakterien und Heubacillen. In der Hefemenge fanden sich Essigbakterien, Kulturmilchsäurebacillus, mindestens drei Arten „wilder“ Milchsäurebacillen, Pediococcus, Fäulnisbakterien, Heubacillen, Torula und Pastorianus-Hefe. In untergäriger Bierhefe entwickelten sich B. Lindneri und Sarcina üppig. Künstlich eingeimpft entwickelten sich in der lebenden Hefemenge Essigbakterien (B. ascendens und aceti Hansen?), Milchsäurebakterien (B. Buchneri und Hayducki), dagegen nicht Heubacillen und Fäulnisbakterien. Eingeimpft kamen Penicillium bei unter- und obergäriger Hefe und Oidium bei obergäriger Bierhefe nicht auf (Hopfengift?), dagegen sehr bald bei Rasse XII. — α) Bei weitem am häufigsten sind verschiedene Milchsäurebacillenarten (zwei bis drei Arten), die fast ausnahmslos in sämtlichen Hefemengen sich allmählich einfinden, dann Oidium lactis und Penicillium. Letztere finden sich oft schon am 4. bis 7. Tage bei Zimmertemperatur ein und sind bei den Brennereihefen äußerst häufig. Essigbakterien fehlten bei Rasse II und meist bei Rasse XII, wurden dagegen in den Bierhefen öfter gefunden. β) Essigbakterien, manche Milchsäurebakterien, Penicillium töten die Hefezellen. Eine Oidium-Decke wirkt zunächst günstig. γ) Penicillium, Oidium Fäulnisbacillen bedingen alkalische Reaktion, die von der Oberfläche aus sich manchmal auch auf die unteren Hefemassen erstreckt. δ) Die unter γ genannten Arten rufen die Bildung von freiem Ammoniak und üblem Geruch hervor, manche Milchsäurebacillen wahrscheinlich Schwefelwasserstoff. ε) Penicillium löst die Zellwände auf. ζ) Etwa drei Arten Milchsäurebakterien (nur in sauer reagierenden Hefen), Heubacillen und Fäulnisbakterien (nur in alkalischen), auch Kahmhefe und Torula wurden in mehrere Monate alten, abgestorbenen Hefemengen gefunden. 38 Proz. der alten (sauer reagierenden) Hefemengen waren völlig frei von lebenden Organismen. Ein bis zwei Monate alte Hefen enthielten viel mehr lebende Bacillen als ältere. η) Die Milchsäurebakterien sind in den abgepreßten Hefemengen so häufig, da sie eiweißreiche Nahrung lieben. Aus dieser und aus dem Glykogen (der toten Zellen) bilden sie freie Milchsäure, manche daneben auch Essigsäure. Diese Säure, der aus dem Glykogen stammende Alkohol, der Mangel an Sauerstoff, der Reichtum an wirksamen Enzymen verhindert die Entwickelung anderer Bacillenarten. Die Pilzflora und die Art der Zersetzung des Eiweißes hat gewisse Ähnlichkeit mit der Zersetzung im Käse, wie auch aus dem oft auffallend an bestimmte Käsearten erinnernden Geruch zu erkennen ist. ϑ) Eine Hefe, die Essigbakterien enthält, ist stets wenig haltbar. Ebenso ist dies der Fall, wenn bestimmte wilde Milchsäurebacillenarten vorhanden sind.

Eine Penicillium- und Oidium-Decke auf der Oberfläche besagt nichts über „Verdorbenheit der Hefe". In Getreidemaischen können äußerst stark infizierte Hefen unter besonderen Bedingungen fast dieselben Alkoholausbeuten wie reine Hefen ergeben. — Somit als Schlußsatz: Das Leben der (nicht getrockneten) Hefezelle in ruhendem Zustande ist besonders bei etwas wärmerer Temperatur, wie wohl bei allen Pilzen, verhältnismäßig nur kurz. Durch das unnatürliche Zusammenlagern von unzähligen Zellen wird das Leben der einzelnen Zelle infolge der Anhäufung der Stoffwechselprodukte und der Verhinderung der Atmung in hohem Grade verkürzt. In vielen Fällen töten außerdem auch fremde Organismen die Zellen ab. Um eine haltbare Hefe zu gewinnen, ist es also nötig, die geeignetste Rasse auszuwählen und diese in möglichst kräftigem und von fremden Organismen freien Zustand zu züchten, da eine solche unter den ungünstigen Bedingungen des Lagerns am längsten leben wird.

Biologische Untersuchungen an säuernden und gärenden Hefenmaischen von W. Henneberg (Z. Spirit. 1905, 253). Nach Beobachtungen in einer Fabrik mit säuernden Getreidemaischen hält sich bei Innehalten von hohen Temperaturen nach einmaliger Reinkultureinsaat die Säuerung lange Zeit (Monate hindurch) rein („rein" im Sinne der Praxis). Infektionen verschwinden von selbst wieder. Trotz der viel geringeren Temperatur an der Oberfläche ist auch hier als säuernder Pilz nur der Kulturbacillus, B. Delbrücki, nachzuweisen. Auch Varietäten dieses Pilzes fanden sich niemals ein. Bei 50° ist manchmal in der Fabrikmaische die gebildete Säuremenge nur etwa halb, bei 56° sogar weniger als $^1/_3$ so groß als bei 40°. Das eigentliche Optimum liegt bei 46 bis 47°. — In kleinen Laboratoriumsmaischen bei 50° ist die Säurebildung der bei 50° in der Fabrikmaische gewachsenen Bakterien (B. Delbrücki) manchmal nicht geschwächt, während bei 34,5° eine Abschwächung eingetreten war. In anderen Versuchen war aber auch bei 50° eine Abschwächung deutlich. Ganz auffallend tritt aber die Abschwächung durch 50°, manchmal schon durch 44° dadurch zutage, daß ein Wachstum in hängenden Tröpfchen nicht mehr stattfindet. Andererseits sind die bei 35 bis 40° gewachsenen Zellen des B. Delbrücki so kräftig geblieben, daß noch bei 27° in der Tröpfchenkultur eine Fortentwickelung zu beobachten ist. — Zum Nachweis einer stärkeren Infektion ist die Tröpfchenkultur anzuwenden. Sehr geringe Infektionen müssen erst durch Einimpfen in sterilisierte Maische angereichert werden. — Nach Versuchen mit gärender Hefemaische in der Fabrik ist die Hefe offenbar gegen größere Säuremengen sehr empfindlich, was bei der Zeitbestimmung der Abnahme der Mutterhefe in der Praxis zu berücksichtigen ist. Wenn in den gärenden Hefemaischen eine Säurezunahme stattgefunden hatte, so war auch fast stets die Vergärung nach 48 Stunden schlechter als in den Parallelversuchen ohne stärkere Säurezunahme. Durchschnittlich war die Vergärung um etwa 0,7° Bllg. gegeringer, und zwar meist um so geringer, je größer die Säurezunahme

gewesen war. Bei einer Zunahme über 0,8° war die Vergärung um 1 bis 1,3° schlechter. Bei keiner Säurezunahme ließ sich flüchtige Säure nachweisen, was ebenfalls auf die Anwesenheit des keine flüchtige Säure bildenden B. Delbrücki hinweist. — In vielen Hefesätzen hatte eine Säurezunahme stattgefunden, obwohl schon wochenlang die Milchsäurebacillen nach dem Säuren in den beständig weitergeführten Sätzen durch Erhitzen (1 Stunde auf 77° [62° R.]) abgetötet sein sollten. Genaue bakteriologische Untersuchungen ergaben, daß keine fremde Milchsäurebacillenart, wohl aber der Kulturmilchsäurebacillus in großer Menge in lebendem Zustand vorhanden war. Auf diesen muß also die Säurezunahme, wie Laboratoriumsversuche auch bewiesen, zurückgeführt werden. Es folgt auch aus diesen Beobachtungen, daß bei der Temperatur der gärenden Hefe der Bacillus deutlich säuern kann.

Die Selbstverdauung einiger Hefenarten untersuchte eingehend M. Schenck (W. Brauer. 1905, 221). Folgende Tabelle zeigt die gebildeten Verbindungen:

	Obergärige Hefe	Brennereihefe	Kahmhefe
Bernsteinsäure	+	+	+
Milchsäure	—	+	+
Tyrosin	+	+	+
Leucin	+	+	+
Adenin	+	+	+
Hypoxanthin	Spuren	Spuren	+
Histidin	—	—	—
Uracil	—	+	+
Asparaginsäure	+	+	+
Glutaminsäure	+	vielleicht Spuren	vielleicht Spuren
Arginin	+	—	—
Guanidin	+	—	—
Lysin	+	+	+
Cholin	—	+	+
Tetramethylendiamin	+	+	+

Daraus ergibt sich, daß einerseits obergärige und untergärige, andererseits Brennerei- und Kahmhefe ihren Verdauungsprodukten nacheinander nahe stehen. Besonders bemerkenswert ist das Fehlen des Arginins bei der Brennereihefe und der Kahmhefe. Da Tetramethylendiamin aus Arginin entstehen kann, so könnte man annehmen, daß hier alles Arginin, falls es überhaupt in den Eiweißsubstanzen der Brennereibez. Kahmhefe präformiert vorkommt, unter Bildung von Tetramethylendiamin gespalten worden ist. Vielleicht könnte es sich aber auch um die Wirkung der in der Hefe nachgewiesenen „Arginase“ handeln, eines Fermentes, das eine Spaltung des Arginins in Harnstoff und Ornithin bewirkt. — Filtriert man ausgelaugte Hefezellen ab, dann färben sie sich, soweit sie mit der Luft in Berührung kommen, braun bis schwarz. Eine

Ausnahme macht die Brennereihefe, deren Zellen scheinbar nicht verändert werden und rein weiß bleiben. — Ferner war eine Differenz in der Tryptophanreaktion der verschiedenen Hefearten zu bemerken. Die Verdauungsflüssigkeiten von der obergärigen und der Brennereihefe gaben starke Tryptophanreaktion, reine Kahmhefe gab bei der Selbstververdauung keine Spur von Tryptophan. Die nicht ganz reine Kahmhefe, die zu den Versuchen diente, lieferte allerdings eine Verdauungsflüssigkeit mit schwacher Tryptophanreaktion. Diese Beobachtungen haben einen gewissen praktischen Wert, weil sie gestatten im gegebenen Fall die Frage zu entscheiden, ob reine Brennerei- und Kahmhefe vorliegt.

Selbstverdauung der Hefe. Nach Versuchen von J. Effront (Mon. sc. 1905, 485) spielt die Selbstverdauung der Hefe sich ohne Mitwirkung der Zellen durch die vorher in den Zellen aufgespeicherten Enzyme ab. Bei Gegenwart von Wasser erstreckt sich die Selbstverdauung hauptsächlich auf die Kohlenhydrate der Hefe. Bei Gegenwart von wässerigem Alkohol vollzieht sich die Selbstverdauung vorwiegend auf Kosten der Eiweißstoffe der Hefe. Die Eiweiß-Selbstverdauung kann sehr weit getrieben werden, ohne daß die Hefe ihre Gärkraft verliert; die Erschöpfung an Kohlenhydraten führt dagegen sehr schnell zum Tod der Zellen. Unter den Produkten der Selbstverdauung der Hefen finden sich kleine Mengen Formaldehyd und Amylalkohol (vgl. W. Brauer. 1905, 444).

Die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch verschiedene Heferassen und Pilze untersuchte P. Lindner (Z. Spirit. 1905, 459).

Einflüsse, welche die Vermehrung der Hefe regeln. Nach A. J. Brown (J. Soc. 87, 1395) wird unter den Bedingungen anaeroben Lebens die Vermehrung der Hefenzellen durch den Sauerstoff geregelt, den sie ursprünglich vor Beginn der Vermehrung zur Verfügung hatte (vgl. W. Brauer. 1905, 781). Darnach kann man sich die Erscheinungen deuten, die den Stillstand des Hefenwachstums begleiten: 1. Er erklärt den Wachstumsstillstand der Hefezellen unter den gewöhnlichen Gärungsbedingungen, wenn die anderen Bedingungen, wie z. B. die Gegenwart von Nährstoffen ihre Fortdauer zu begünstigen scheinen; denn dieser Stillstand kann betrachtet werden als Folge des Aufhörens des anregenden Einflusses des Sauerstoffes, der ursprünglich der Hefe geboten wurde. 2. Er erklärt den schnellen Fall der Vermehrungsgeschwindigkeit, die man anfangs beobachtet; denn beim Beginn der Vermehrung erwartet man natürlich die Höchstwirkung des Sauerstoffs, und dieser Einfluß fällt rasch mit dem Wachstum der Zellen. 3. Er erklärt, warum sich bei verschieden starken Hefenaussaaten in einem gegebenen Volumen Flüssigkeit die gleiche Anzahl Zellen bilden; denn die zu Anfang verfügbare Menge Sauerstoff ist die gleiche, und es ist anzunehmen, daß seine anregende Kraft konstant ist und die Vermehrungskraft der Zellen in ihrer Allgemeinheit regelt, unabhängig von der vor-

handenen Anzahl. 4. Er läßt auch eine Erklärung zu dafür, warum keine Vermehrung der Hefe stattfindet, wenn man eine Hefenaussaat gibt, die größer ist als die unter normalen Bedingungen höchstmögliche Hefenernten; denn es ist klar, daß unter diesen Bedingungen jede Zelle nur eine sehr kleine Menge Sauerstoff zur Verfügung hat, den man als unzulänglich betrachten muß zur Anregung der Wachstumsfähigkeit.

Den Einfluß verschiedener Zuckerlösungen auf die Tötungstemperatur bei verschiedenen Hefenarten untersuchte C. W. Tullo (W. Brauer. 1905, 197).

Den Temperatureinfluß auf die Entwickelungsgeschwindigkeit der Organismen, z. B. der Hefe, bespricht R. O. Herzog (Z. Elektr. 1905, 820).

Wirkung des Ozons auf Enzyme und Gärung. Nach Versuchen von W. Sigmund (Centr. Bakt. 14, 400 u. 627) wurden alle geprüften Enzyme (Diastase, Emulsin, Pepsin, Invertin, Ptyalin, Pankreatin, Lab) in ihrer Wirksamkeit geschädigt. Der Schädigungsgrad war aber verschieden, nicht nur bei verschiedenen Enzymen, sondern auch bei ein und demselben. Die Intensität der Ozonwirkung wird nicht nur von der Menge des Ozons, von der Geschwindigkeit des ozonisierten Luft-, bez. Sauerstoffstromes und von der Einwirkungsdauer desselben beeinflußt, sondern auch von der Reinheit des Enzyms, ferner von der Konzentration und der Menge der zur Ozonisation gelangenden Enzymlösung. Ein Abtöten der Diastase durch Ozon gelang erst nach 6stündigem Durchleiten von ozonisierter Luft durch 50 cc Malzauszug mit einer Geschwindigkeit von 1,5 *l* die Stunde und 1 mg Ozon im Liter, wobei insgesamt 9 mg Ozon zur Wirkung gelangten. Die Schädigung des Invertins war eine viel intensivere, wenn eine verdünnte Lösung zur Ozonisation verwendet wurde. — Das Gärvermögen der Hefe wird durch Ozon entschieden geschwächt; die Größe der Schädigung ist je nach der Intensität der Ozonisation sehr verschieden. Durch kleinere Ozonmengen erfolgt eine relativ geringe Schädigung der Gärkraft, entsprechend dem großen Gehalt der Hefezellen an organischer Substanz, eine stärkere Ozonisation setzt aber das Gärvermögen der Hefe bedeutend herab.

Den Einfluß von Formaldehyd auf Vermehrungsenergie und Gärungsenergie untersuchte J. Hirsch (Z. Bierbr. 1905, Sonderabdr.). Es wurden 100 g Saccharose in einem Meßkolben von 1 *l* Inhalt gewogen, 100 cc des Hefewassers mittels Pipette zugesetzt und schließlich mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Je 100 cc dieser Nährlösung wurden in die zum Anstellen der Gärung bestimmten Kolben abgemessen und nach Verschluß mit Wattepropfen in strömendem Wasserdampf sterilisiert. Um die Flüssigkeit wieder möglichst mit Luft zu sättigen, wurde nach dem Erkalten öfters umgeschüttelt. Die so vorbereiteten Kolben wurden dann nach mehrtägigem Stehen zum Anstellen der Gärversuche verwendet. Von den Versuchen seien folgende (gekürzt) angeführt:

Einwirkung von Formalin auf Frohberghefe bei 25°. Dauer der Versuche 4 Tage.

Aldehyd in mg	ohne	0,261	0,784	1,05	1,57	2,09	4,18
Ursprüngliche Zuckerlösung	9,65	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
Drehung derselben .	+13,14°	+13,12°	+13,12°	+13,12°	+13,12°	+13,12°	+13,12°
Invertzucker vorhanden	5,65	4,95	6,51	6,87	6,95	6,23	5,65
Rohrzucker vorhanden	—	—	—	—	2,01	2,84	4,85
„ vergoren .	4,15	5,1	3,75	3,5	0,98	0,96	—
„ invertiert	9,65	9,6	9,6	9,6	7,58	6,87	5,36
Beobachtete Drehung	— 4,42°	— 4,41°	— 4,26°	— 3,95°	— 0,5°	+ 4,35°	+ 5,10°
Drehung des Rohrzuckers	—	—	—	—	+ 2,66°	+ 3,78°	+ 6,45°
Drehung des Invertzuckers	— 4,42°	— 4,41°	— 4,26°	— 3,95°	— 3,16°	— 0,57°	— 1,35°
Dextrose vorhanden .	2,15	1,70	2,76	3,10	3,41	3,80	2,71
Lävulose „ .	3,50	3,25	3,75	3,77	3,54	2,43	2,20
Zellen vor der Gärung	200	200	200	200	200	200	200
„ nach der „	40 000	36 000	40 000	26 000	15 000	1 000	200
Vermehrung . . .	200	180	200	130	75	5	1
1 Mill. Zellen vergoren Rohrzucker in mg .	1,04	1,31	0,98	1,34	0,85	1,2	—
1 Mill. Zellen invertiert Rohrzucker in mg .	2,41	2,67	2,4	3,69	4,76	8,41	240

Einwirkung von Formaldehyd auf Hefe Saaz bei 25°. Dauer der Versuche 4 Tage.

Aldehyd in mg	ohne	0,522	0,783	1,044	1,566	1,827
Ursprüngliche Zuckerlösung	9,98	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
Drehung derselben . . .	+13,29°	+13,15°	+13,15°	+13,15°	+13,15°	+13,15°
Invertzucker vorhanden .	5,26	6,25	6,30	3,15	0,85	0,85
Rohrzucker „ .	—	—	—	5,86	8,51	8,51
„ vergoren . .	4,65	3,76	3,71	0,30	—	—
„ invertiert . .	9,98	9,7	9,7	3,84	9,19	1,19
Beobachtete Drehung . .	— 4,49°	— 4,47°	— 4,50°	+ 6,39°	+10,86°	+10,86°
Drehung des Rohrzuckers .	—	—	—	+ 7,79°	+11,31°	+11,31°
„ „ Invertzuckers	— 4,49°	— 4,47°	— 4,50°	— 1,40°	— 0,45°	— 0,45°
Dextrose vorhanden . .	2,09	2,51	2,54	1,56	0,40	0,40
Lävulose „ . .	3,51	3,76	3,74	1,59	0,45	0,45
Zellen vor der Gärung . .	200	200	200	200	200	200
„ nach der „ . .	30 000	32 000	28 000	4 000	1 000	—
Vermehrung	150	160	140	20	5	—
Gärungsenergie	1,55	1,17	1,23	0,75	—	—
Inversionsvermögen . .	3,32	3,03	3,23	8,9	11,9	59,5

Einwirkung von Formaldehyd auf Hefe Saaz bei Eiskastentemperatur. Dauer der Gärversuche 8 Tage.

Aldehyd in mg	ohne	0,522	0,783	1,044	1,566	1,827
Ursprüngliche Zuckerlösung	9,96	9,96	9,96	9,96	9,45	9,45
Drehung derselben . . .	+13,20°	+13,20°	+13,20°	+13,20°	+12,48°	+12,48°
Invertzucker vorhanden .	8,57	8,43	8,36	8,26	2,34	1,25
Rohrzucker „ .	—	0,35	0,65	4,25	7,10	8,27
„ vergoren . .	1,82	1,61	1,37	0,72	0,14	—
„ invertiert . .	8,99	8,85	8,77	5,44	1,71	1,31
Beobachtete Drehung . .	— 4,48°	— 4,19°	— 2,08°	+ 3,71°	+ 8,80°	+10,26°
Drehung des Rohrzuckers .	—	+ 0,46°	+ 0,86°	+ 5,65°	+ 9,44°	+10,99°
„ „ Invertzuckers	— 4,48°	— 4,65°	— 2,94°	— 1,94°	— 0,84°	— 0,73°
Dextrose vorhanden . . .	4,01	3,86	4,05	2,60	1,16	0,62
Lävulose „ . . .	4,56	4,57	4,32	2,66	1,18	0,63
Zellen vor der Gärung . .	200	200	200	200	200	200
„ nach der „ . .	20 000	18 000	10 500	4 000	800	200
Vermehrung	100	90	52,5	20	4	—
1 Million Zellen vergoren Rohrzucker in mg . .	0,91	0,89	1,3	1,8	1,6	—
1 Million Zellen invertiert Rohrzucker in mg . . .	4,49	4,91	8,35	13,6	21,4	5,5

Einwirkung von Formaldehyd auf Saccharomyces ellipsoideus I bei 25°. Gärdauer 4 Tage.

Aldehyd in mg	ohne	0,521	1,31	1,565	2,088	2,571
Ursprüngliche Zuckerlösung	9,84	9,75	9,75	9,75	9,75	9,75
Drehung derselben . . .	+13,09°	+12,97°	+12,97°	+12,97°	+12,97°	+12,97°
Invertzucker vorhanden .	2,94	2,92	2,25	2,13	1,86	1,55
Rohrzucker „ .	1,76	1,84	2,53	3,24	6,38	8,27
„ vergoren . .	5,29	5,13	5,08	4,49	1,63	—
„ invertiert . .	8,08	7,91	7,32	6,51	3,80	1,41
Beobachtete Drehung . .	+ 0,26°	+ 0,49°	+ 1,28°	+ 2,89°	+ 7,18°	+10,12°
Drehung des Rohrzuckers .	+ 2,34°	+ 2,45°	+ 3,36°	+ 4,31°	+ 8,44°	+10,99°
„ „ Invertzuckers	— 2,08°	— 1,96°	— 2,08°	— 1,42°	— 1,26°	— 0,87°
Dextrose vorhanden . . .	1,02	1,22	0,75	0,89	0,77	0,71
Lävulose „ . . .	1,92	1,70	1,50	1,24	1,09	0,85
Zellen vor der Gärung . .	200	200	200	200	200	200
„ nach der „ . .	48 000	54 000	41 500	30 000	18 000	200
Vermehrung	240	270	207,5	150	90	—
Gärungsenergie	1,10	0,95	1,22	1,49	0,9	—
Inversionsvermögen . .	1,68	1,46	1,76	2,17	2,17	74

Einwirkung von Formaldehyd auf Saccharomyces ellipsoideus I bei Eiskastentemperatur. Gärdauer 8 Tage.

Aldehyd in mg	ohne	0,521	1,305	1,565	2,088	2,871
Ursprüngliche Zuckerlösung	9,84	9,98	9,98	9,98	9,98	9,98
Drehung derselben . . .	+13,14°	+13,27°	+13,27°	+13,27°	+13,27°	+13,27°
Invertzucker vorhanden .	1,32	1,28	1,09	0,93	0,886	0,615
Rohrzucker „ .	7,08	6,92	7,38	8,26	8,90	9,40
„ vergoren . .	1,51	1,84	1,14	0,83	0,46	—
„ invertiert . .	2,76	3,06	2,18	1,71	1,10	0,58
Beobachtete Drehung . .	+ 8,12°	+ 7,96°	+ 8,75°	+ 9,99°	+11,45°	+11,96°
Drehung des Rohrzuckers .	+ 9,41°	+ 9,20	+ 9,81°	+10,98°	+12,16°	+12,50°
„ „ Invertzuckers	— 1,29°	— 1,24°	— 1,06°	— 0,99°	— 0,71°	— 0,55°
Dextrose vorhanden . . .	0,41	0,40	0,34	0,27	0,32	0,21
Lävulose „ . . .	0,91	0,88	0,74	0,66	0,57	0,40
Zellen vor der Gärung . .	200	200	200	200	200	200
„ nach der „ . .	40 000	45 000	35 000	18 000	15 500	200
Vermehrung	200	225	177,5	90	57,5	—
Gärungsenergie	0,377	0,408	0,32	0,216	0,25	—
Inversionsvermögen . .	0,69	0,68	0,614	1,05	1,05	29

Die Hefen verhalten sich also sehr verschieden. Es wurden mit Ausnahme von Hefe Saaz bei 3° sämtliche Saccharomyceten bei Anwendung der geringsten Aldehyddosen angereizt. Die Zellen von Hefe Saaz und S. ellipsoideus I waren früher abgetötet als S. pastorianus III und diese wieder rascher als Frohberg und Logos. Auch die Gärungsenergie zeigte Verschiedenheiten. Im allgemeinen wurde das Gärungsmaximum erst bei bedeutender Abnahme der Vermehrungsenergie erreicht und fiel das Ende der Gärung, wenn nicht etwas früher, mit dem Abtöten der Zellen zusammen. — Die Inversion ergab in allen Fällen, sobald keine Gärung und Vermehrung vorhanden war, ein Anwachsen infolge Invertinausscheidung. Bei Anwendung größerer Aldehyddosen, als zur Abtötung der Zellen notwendig war, blieb bei 25° das Inversionsmaximum konstant. Formaldehyd hindert also bei 25° die Zellen nicht, Invertin auszuscheiden. — Zur Abtötung der Zellen sind von Frohberg und Logos 4,54 mg Aldehyd, von Saaz und S. ellipsoideus 2,86 mg Aldehyd auf 100 cc Bierwürze bei 25° erforderlich. — Nach den Versuchen könnte man die Anwendung des Formaldehyds in gewisser Konzentration bei höherer Temperatur empfehlen, um aus einer Mischung verschiedener Heferassen die widerstandsfähigeren, also im allgemeinen die Kulturhefen von den wilden zu trennen, müßte jedoch die dann ebenfalls geschwächten Kulturhefezellen rasch in günstigere Nährlösungen einführen.

Den Einfluß der Metalle auf gärende Flüssigkeiten untersuchten L. Nathan, A. Schmidt und W. Fuchs (Centr. Bakt. 1905, 289 u. 349). Besonders gärungshemmend sind Neusilber, Kupfer, Zink, Messing, Bronze und schwarzes Eisen; zu den mittelstarken Giften gehören Zinn und Blei, während Celluloid, poliertes Eisen, Glas, Hart-

gummi, Silber, Nickel, Gold, poliertes Zinn, Weißblech, Aluminium und einige Legierungen sich teilweise indifferent, teilweise schwach giftig erwiesen. Bierwürzegärungen zeigten mit Eisen und Stahl einen grauen Schimmer, der mit der Gärung schwarz wurde; Zinn und Weißblech führten bei der Sterilisation das Braune der Würze in Gelb über und zeigten während der Gärung eine milchige Trübung. Die Bleiwürze wurde ebenfalls milchig, die Zinkwürze schmutzig grün. Darnach sollten zur Bierbereitung nur gläserne, glasemaillierte, vernickelte Gefäße und allenfalls noch Armaturen aus Kupfer zur Anwendung gelangen. Alle Metallgegenstände sollten eine möglichst glatt polierte Oberfläche haben.

Die Gewöhnung der Hefen an Antiseptica zeigt sich nach J. Effront (Mon. sc. 1905, 19) in einer Umsetzung der giftigen Substanz, welche unwirksam gemacht wird. Die Umsetzung der giftigen Substanz vollzieht sich auf Grund der Entwickelung einer besonderen Funktion, die bereits in der Zelle vor der Gewöhnung vorhanden ist. Durch die Gewöhnung der Hefen an Fluoride findet sich die sich bestätigende Gruppe des Protoplasmas, welches die mineralische Ernährung leitet, in erhöhter Tätigkeit vor; die Zelle wird immer reicher an Mineralsubstanz, und der Kalk, welcher auftritt, spielt im Innern der Zelle die Rolle des Antitoxins, indem er das Fluor in der Form des Calciumsalzes unlöslich macht. — Nach Ehrlich muß man annehmen, daß in den Molekülen des Protoplasmas der nicht akklimatisierten Hefen eine oxydierend wirkende Gruppe vorhanden ist, die eine spezifische Wirkung auf den Aldehyd ausübt. Durch die Akklimatisation der Hefen an Formaldehyd wird die Zelle zu einer sehr intensiven Ausbildung dieses oxydierenden Prinzips geführt, das sich bis in das umgebende Medium erstreckt.

Wirkung giftiger Stoffe auf Hefe. Nach Th. Bokorny (Brauer-Hopfenzg. 1905 Nr. 260) liegt die zur Abtötung von 20 g Hefe nötige Menge bei:

Formaldehyd zwischen 0,05 und 0,1 g,
Schwefelsäure zwischen 0,05 und 0,1 g,
Milchsäure zwischen 0,1 und 0,2 g, jedenfalls näher bei 0,1 als bei 0,2 g,
schwefliger Säure bei Einwirkung von 24 Stunden 0,002 g, gleichgültig, ob dieses Gift in 0,1- oder 0,01proz. Lösung angewandt wird,
Flußsäure 0,05 g, jedoch nicht 0,02 g,
Fluornatrium genügen 0,05 g noch nicht,
Kupfervitriol 0,005 g, jedoch nicht 0,002 g,
Sublimat etwa 0,006 g (berechnet).

Zur Tötung von 10 g Fadenalgen genügen 0,0005 g Sublimat, dagegen erst 0,1 g Blausäure und 0,1 g Strychnin. Die tödliche Dosis der einzelnen Gifte für 20 g Hefe schwankt zwischen 0,002 und 0,1 g, d. i. eine 50fache Differenz, und der wirksame Verdünnungsgrad zwischen 0,1 und 0,00001 Proz.

Bildung von Essigsäure bei der alkoholischen Gärung. Nach Versuchen von R. Reisch (Centr. Bakt. 1905, 572) erfolgt die Bildung von Essigsäure in sterilisiertem Traubenmost mit

reingezüchteter Hefe ebenso bei Luftabschluß wie bei Zutritt von Luft oder selbst bei Durchlüftung, ist also von dem Sauerstoff unabhängig und an die Lebenstätigkeit der Hefe geknüpft, denn bei Wachstum der Hefe ohne solche war nur eine geringe Vermehrung der flüchtigen Säuren festzustellen. Die Essigsäurebildung ist, wenn noch keine merkliche Alkoholbildung, wohl aber ein der Vermehrung der Hefe zugute kommender Zuckerverbrauch stattfindet, nicht nennenswert, steigt aber beim Einsetzen der eigentlichen Gärung sofort stark an, um bald eine starke Abschwächung zu erleiden und ganz aufzuhören. Zusatz von Alkohol bis etwa 8 Proz. vor der Gärung scheint die Bildung von Essigsäure kaum zu beeinflussen.

Bildung von Fuselöl bei der Gärung. H. Pringsheim (Ber. deutsch. 1905, 486) hat aus amerikanischen Kartoffeln einen Stäbchenbacillus isoliert, der anscheinend an der Fuselölbildung beteiligt ist. — O. Emmerling (das. S. 953) hat seine Versuche (J. 1904, 315) fortgesetzt, aber noch nicht abgeschlossen.

Die Entstehung des Fuselöles untersuchte eingehend F. Ehrlich (Z. Zucker. 1905, 539). Versuche ergaben, daß bei der Gärung die beiden Amylalkohole sich nur aus den beiden Leucinen bilden können und daß diese Entstehung der Hauptstoff des Fuselöls ebenso wie die des Fuselöls selbst nicht als eine Wirkung von Bakterien, sondern allein als eine Folge der Lebenstätigkeit der Hefe anzusehen ist. Aus der Versuchsanordnung geht hervor, daß man unter sterilen Bedingungen und unter Ausschluß aller sonstigen Mikroorganismen aus einer Gärungsmaische von reinem Zucker und reiner Hefe bei Zusatz von Leucin einen optisch-inaktiven Amylalkohol, bei Zusatz von Isoleucin einen optisch-aktiven, linksdrehenden Amylalkohol in einer der Zugabe der Aminosäuren ungefähr entsprechenden Menge erhält, daß aber aus reinem Zucker und derselben Reinzuchthefe Amylalkohol nur in minimalen Spuren erhalten wird. Weiterhin läßt sich aus den Versuchen herleiten, daß die betreffenden Aminosäuren auch wirklich bei der Gärung von der Hefe angegriffen werden, indem im einen Falle beim Isoleucin aus der vergorenen Flüssigkeit nur sehr geringen Mengen dieser leicht kristallisierbaren Substanz sich wieder zurückgewinnen ließen, im anderen Falle direkt zu beweisen war, daß die Hefe von den beiden ihr vorgelegten optisch entgegengesetzt drehenden Isomeren des Leucins den für sie leicht assimilierbaren Bestandteil „wegfrißt", indem sie ihn teilweise für den Aufbau ihres Körpereiweißes verwendet, teilweise auf Amylalkohol verarbeitet, so daß nach Beendigung der Gärung das vorher vollkommen inaktive Leucin in ein aktives verwandelt ist.

Die Bildung von Fuselöl erfolgt nach Effront (Bull. Assoc. 23, 397) durch ein Enzym, nicht durch den Lebensprozeß der Hefe, da es immer im Verlauf der Selbstgärung entsteht.

Eine obligat anaerobe Gärungssarcina beschreibt W. Beyerinck (Z. Spirit. 1905, 435).

Nicht invertierende Hefen enthalten nach H. van Laer (Centr. Bakt. 14, 550) wechselnde Mengen von Sukrase.

Mukorineengärung. Nach C. Wehmer (Centr. Bakt. 14, 556) ist die durch den M. racemosus erregte Alkoholgärung von der Kugelhefeentstehung ganz unabhängig, man erhält mit dem gewöhnlichen Mycel die gleiche Gärung und dieselben Alkoholzahlen. Bedingung der Kugelhefe-(Gemmen)entstehung ist allerdings Luftabschluß, aber sie erfolgt keineswegs bei M. racemosus in dem früher behaupteten Umfange, zumal genügt dazu nicht einfaches Untertauchen von Sporen und Mycel in eine gärfähige Flüssigkeit. Die Alkoholbildung ist dagegen vom Luftabschluß unabhängig, sie erfolgt ebensowohl bei ungehindertem Sauerstoffzutritt. Die Kugelhefe ist nicht Ursache, sondern Folge einer bereits eingetretenen Gärung, d. h. nur eine gärfähige Zuckerart ermöglicht bei Luftabschluß das als Sprossung zum Ausdruck kommende bescheidene Wachstum. Da, wo man kräftig lüftet, oder wo der Pilz in Flüssigkeiten mit großer Oberfläche wächst, bleibt die Kugelhefe aus; es bildet sich hier eine große Pilzmasse, gleichzeitig fehlt es aber an sichtbaren Gärungserscheinungen.

Vorkommen der Alkoholgärungspilze. Nach E. C. Hansen (Centr. Bakt. 1905 Nr. 18) waren in der Nähe von Kopenhagen die eigentlichen Saccharomyceten zu allen Zeiten des Jahres und allenthalben in den oberen Schichten der Erde vorhanden. Am reichsten war die Hefenvegetation in den Obst- und Beerenfruchtgärten; in weiterer Entfernung von diesen nahm ihre Zahl ab. Während unter den Obstbäumen und Beerensträuchern z. B. in 67 Proz. der Erdprobe echte spornbildende Saccharomyceten gefunden wurden, ergaben die Erdproben unter den benachbarten Laub- und Nadelbäumen (Buchen, Eichen, Tannen, Föhren u. s. w.) nur in 30 Proz., die von entfernter gelegenen Feldern nur in 19 Proz. der Proben echte Hefen. — Im Erdboden des Buchenwaldes auf der Roßtrappe im Harz fand er noch Zellen des Sacch. ellipsoideus, wenngleich in äußerst geringer Zahl; in dem nahe an Drei-Annen-Hohne gelegenen Walde fanden sich nur noch dem Sacch. anomalus und membranaefaciens nahestehende Arten; auf dem Gipfel des Brockens war überhaupt kein echter Saccharomycet mehr zu finden. — Auf dem St. Gotthardt in den Alpen, auf dem Brenner ergaben sich ähnliche Befunde, indem Sacch. ellipsoideus und Pastorianus-Arten vorwiegend in der Nähe des Weinbaues gefunden wurden. Darüber hinaus traten wiederum Sacch. anomalus- und membranaefaciens-Arten auf. — In feuchten Laubwäldern finden sich mehr Hefen als auf offenen Plätzen. Im Boden der Weingärten fand er oft weniger Hefen der S. ellipsoideus-Gruppe als in den benachbarten Grasfeldern. Der Grund liegt auch hier in der leichten Hinfälligkeit der Hefe bei Trockenheit. — Wenn man Hefen außerhalb der Gebiete der primären Herde dann und wann in größerer Menge findet, so ist die Ursache in dem Vorhandensein besonders günstiger sekundärer Entwickelungsherde zu suchen und daß sie gegen Vertrocknung geschützt waren. Zur Reife der Früchte sind die Hefen am zahlreichsten, weil da auch die Temperatur eine genügend hohe für die Vermehrung ist.

Das Verfahren zur Reinzüchtung von Hefe von H. Wichmann und H. Zikes (Z. Bierbr. 1905, 1) beruht auf Oberflächenkulturen. Als Unterlage für die Gelatine benutzt man quadrierte Deckgläschen mit ungefähr 2 mm Maschenbreite. Die quadrierte Fläche des Deckgläschens überschichtet man mit verflüssigter Würzegelatine, die man mit einem Glasstabe ausbreitet und unter einer Glasglocke erstarren läßt. Hierauf wird in jedes Quadrat mittels eines sterilen Kapillarröhrchens je ein Tropfen der Würzeaufschlemmung aufgetragen. Dabei hat man die Vorsicht zu gebrauchen, daß das Röhrchen die Oberfläche der Gelatine nur berührt, damit diese nicht geritzt wird, was das Aufsuchen der Zellen erschwert, ja unmöglich macht. — Um zu verhüten, daß die Tröpfchen zu groß ausfallen, läßt man beim Füllen des Röhrchens nur die Kapillarität wirken (ohne zu saugen). Beim Auftragen der Tröpfchen fließt dann die Würze langsam unter der Wirkung der Adhäsion, welche die Gelatine äußert, aus und man hat es in der Hand, Tröpfchen von beliebiger Größe auf die Gelatine zu bringen. Versuche haben ergeben, daß für dieses Auftragen andere Hilfsmittel, wie spitzige Glasstäbe, Platindrähte u. dgl., wie sie sonst zur Erzeugung von Tröpfchen benutzt werden, ungeeignet sind, da die Gelatine durch dieselben selbst bei größter Vorsicht verletzt wird. Die so hergestellte Tröpfchenplatte bringt man in üblicher Weise über eine Böttchersche Kammer oder auf einen hohlgeschliffenen Objektträger mit Vaselinverschluß. Hat man die Verdünnung richtig durchgeführt, so wird jedes Tröpfchen eine Zelle enthalten, welche, verhältnismäßig weit von der nächsten Zelle, in dem Würzetröpfchen und auf der Oberfläche der Gelatine zur Vermehrung kommt; die sich bildenden Tochterzellen liegen in einer Ebene.

Das Austeeren der Gärbottiche empfiehlt A. Mälzer (Z. Spirit. 1905, 131) nachdem die Bottiche durch Koksfeuer getrocknet sind. (Vgl. S. 313.)

Gärbottichventil zum getrennten Ablassen von Würze und Hefe von Kurt & Böttger (D. R. P. Nr. 163 509).

Gärspund für Lagerfässer mit belastetem Ventil von R. A. Knöllner (D. R. P. Nr. 162 487) ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Faß entweichenden Gase erst nach Durchlaufen eines Wasserbehälters dem darüber angeordneten Ventil zugeführt werden, so daß sie vorgereinigt zum Ventil gelangen und mit Hilfe des von ihnen mitgerissenen Wassers eine Bespülung des Ventils und seines Gehäuses bewirken.

Schleuder für Hefe o. dgl. mit kegelförmigen Einsätzen zwecks Teilung des Schleudergutes in dünne Schichten von H. Braasch (D. R. P. Nr. 159 936).

Einwandfreie Probeentnahme für die biologische Betriebskontrolle bespricht P. Lindner (Z. Spirit. 1905, 371).

Triebkraftbestimmung der Hefe. Nach Versuchen von M. Silberberg (Z. Spirit. 1905, 388) ergaben die Bestimmungen nach

Meissl, Kusserow, Hayduck u. A. für Bierhefe größere Triebkraft als für Preßhefe. Dagegen gaben praktische Backversuche:

Art der Hefe	Teig	Gebäckgewicht in g	Gebäckvolumen in cc	Gebäckvolumen für 1 g Teig
Bierhefe I . . .	200	168	570	2,9
Preßhefe I . . .	200	163	700	3,5
Bierhefe II . . .	200	167	590	2,9
Preßhefe II . . .	200	162	650	3,3

Die Bierhefegebäcke hatten ein recht unansehnliches Aussehen, breite, flache Böden und ein kleines Volumen, während die mit Preßhefe hergestellten Gebäcke groß und sichtig waren. Durch diese Untersuchungen ist die Wertlosigkeit aller existierenden Triebkraftbestimmungsmethoden bewiesen; nur der praktische Backversuch mit Volumenbestimmung der Gebäcke kann richtigen Aufschluß über die Triebkraft einer Hefe geben.

Wein.

Verfahren zur Gewinnung des Saftes aus den Beeren der Weintrauben, Beerenfrüchten überhaupt und saftreichem Steinobst von Kupferberg & Cp. (D. R. P. Nr. 160 659) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Saft aus den aufgebrochenen Beeren oder Früchten durch Saugen gewonnen wird. Das Absaugen erfolgt unter Luftabschluß, z. B. unter Anwendung eines Kohlensäurestromes, u. U. mittels eines zugleich als Filter ausgebildeten Nutschapparates.

Verfahren zur Vergärung von Rotweinmaische von A. Fuchs (D. R. P. Nr. 161 917) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Vergärung in einem geschlossenen, nur zum Teil mit Maische gefüllten Faß derart vorgenommen wird, daß das Faß während der Gärung entweder in liegender Stellung um seine Längsachse, oder in aufrechter Stellung um seine Querachse zeitweise gedreht und je nach Bedürfnis ein Ablassen der Gärungskohlensäure vorgenommen wird.

Selbsttätig beim Drehen des Fasses sich schließender Gärspund für Wein- und Mosttransportfässer von M. Jonas (D. R. P. Nr. 160 616) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Abschluß des Spundloches durch einen mit Gewicht verbundenen, pendelnd aufgehängten Ventilkegel unmittelbar bewirkt wird, so daß beim Zurückdrehen des Fasses in seine normale Stellung und Zurückpendeln des mit dem Ventilkegel verbundenen Gewichtes in seine ursprüngliche Lage das Spundloch selbsttätig wieder geöffnet wird.

Apparat zum Abscheiden von Hefe aus Schaumwein in Flaschen mittels Centrifugalkraft von M. Niven und G. Goerg (D. R. P. Nr. 159 937) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gefäße oder

Flaschen in einer zu ihrer Längsachse geneigten Linie so gelagert sind, daß ihre Spitzen in der oberen Ruhestellung der Flaschen schräg nach unten gerichtet sind und beim Betriebe um die Horizontale kontinuierlich oscillierend rotieren, sowie zu gleicher Zeit centrifugiert werden.

Verfahren zur Konzentration von Lösungen, insbesondere von Wein, Pflanzensäften u. dgl. durch Gefrierenlassen dieser Flüssigkeiten, von E. Monti (D. R. P. Nr. 163 101 u. 164 499), ist dadurch gekennzeichnet, daß der Teil der konzentrierten Lösung, welcher an den Eiskristallen anhaftet und zwischen ihnen gelagert bleibt und deshalb mittels einfacher Schwerewirkung nicht abfließen kann, aus den Kristallen dadurch verdrängt wird, daß man langsam mehr und mehr verdünnte Lösungen (derselben Art wie die behandelten) durch die Eiskristallmasse filtrieren läßt, nachdem man diese Lösungen vorher auf eine möglichst dem Schmelzpunkt der Eiskristallmasse nahe Temperatur abgekühlt hat und alsdann die verdrängten, abfließenden Lösungen fraktioniert sammelt, um die systematisch nach entsprechender Abkühlung zu den nachfolgenden Operationen wieder verwenden zu können.

Die Moste des Jahrgangs 1904 aus den deutschen Weinbaugebieten. Die Mitteilungen von K. Windisch (Z. Unters. 9, 321) beziehen sich auf die Untersuchung von 2151 Mosten des letzten Herbstes aus allen Weinbaugebieten Deutschlands, mit Ausnahme von Elsaß-Lothringen; es geht daraus hervor, daß der Herbst 1904 nach Qualität und Quantität im allgemeinen als gut, stellenweise als recht gut zu bezeichnen, und daß aus den geernteten Mosten ein guter Wein zu erwarten ist.

Einfuhr von Trauben nach Elsaß-Lothringen. Nach P. Kulisch (Landw. Z. Elsaß 1904, Sonderabdr.) werden besonders spanische Trauben in Elsaß-Lothringen eingeführt. Der Säuregehalt betrug bei ihnen meist 3 bis 4 auf 1000, während er bei den italienischen auf 6 bis 9, bei französischen sogar über 10 auf 1000 stieg. Von den ausländischen Traubenmaischen ließen sich einige nicht zu vollständiger Durchgärung bringen, so daß aus denselben fadsüß bleibende und ständig zur Nachgärung neigende Weine gewonnen wurden. Auch wurde in derartigen Weinen oft Fluor in gesundheitschädigenden Mengen gefunden. Das Fluor wird den Traubenmaischen in Form von saurem Fluorammonium zugesetzt, um ein Verderben der Traubenmaische, besonders das Stichigwerden derselben zu verhindern, oder auch in der Absicht, die Vergärung der Trauben auf dem Transport tunlichst einzuschränken. Überhaupt werden überwiegend geringe, alkoholarme, z. T. direkt saure, kratzend herbe und obendrein häufig fehlerhafte und verdorbene Weine in Elsaß-Lothringen eingeführt, die zur Verbesserung der verschnittbedürftigen deutschen Weine ganz ungeeignet sind und selbst nur nach Verbesserung mit Zuckerwasser eine brauchbare Handelsware darstellen.

Nitratgehalt der Trauben. Nach M. Metelka (Z. österr. Vers. 7, 725) enthalten die Kämme und Häutchen der Beeren bedeutend mehr Nitrate als der Beerensaft selbst, welcher aus ganz reifen Trauben-

beeren auch nitratfrei sein kann. Moste auf gewöhnliche Art dargestellt (durch Pressen der Beeren mit den Kämmen) enthalten immer Nitrate. Moste, die nitrathaltig sind, liefern manchmal nach der Vergärung Weine, in welchen keine Nitrate nachzuweisen sind.

Der Natrongehalt der Traubenweine beträgt nach O. Krug (Z. Unters. 10, 417) 0,4 bis 6 mg für 100 cc Wein.

Die Verwendung von Zuckercouleur zum Färben von Weißwein sollte nach Windisch (Z. Unters. 9, 344) deklariert werden.

Rotwein-Couleur bestand nach G. Kappeller (Z. Unters. 9, 729) aus Karamel und einem Azofarbstoff.

Schönen der Weine. Nach K. Windisch und T. Röttgen (Z. Unters. 9, 129) erleidet durch das Schönen weder die Gesamtsäure noch die Asche des Weines eine Veränderung. Bei Verwendung von Gelatine und Hausenblase scheint es, als ob größere Mengen dieser Stoffe eine geringe Extraktabnahme, d. h. höchstens eine solche von 0,02 bis 0,03 Proz. bewirkten. Dagegen hatte Eiweiß bei dem Rotweine sowohl den Extraktgehalt, als auch die Asche deutlich erhöht. Der Gerbstoffgehalt eines Weines wird durch leim- und eiweißartige Schönungsmittel, sowie auch bei Verwendung von spanischer Erde merklich vermindert. Im übrigen verändert gute spanische Erde, welche selbstverständlich frei von kohlensaurem Kalk sein muß, Wein fast gar nicht.

Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine besprechen dieselben (das. S. 70).

Der Säuregrad eines Weines ist nach T. Paul und A. Günther (Arb. Gesundh. 1905, Sonderabdr.) identisch mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen. Er läßt sich nur nach einem Verfahren bestimmen, durch welches das chemische Gleichgewicht im Wein nicht geändert wird. Ein solches Verfahren zur Ermittelung der Wasserstoffionenkonzentration des Weines ist gegeben in der Rohrzuckerinversion und der Essigesterkatalyse.

Die Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Weine bespricht L. Kramszky (Z. anal. 1905, 756), besonders die Fällung mit Zinksulfat.

Italienische Weine enthalten nach Beneschovsky (Z. landw. Österr. 1905, 78) 1 bis 3 Proz. flüchtige Säuren. Trotzdem die Essigsäuregehalte der italienischen Weine unverhältnismäßig hoch sind, ist ein deutlicher Essigstich, selbst bei Gehalten von 2 bis 2,5 g flüchtigen Säuren im Liter, doch nur selten wahrnehmbar. Wahrscheinlich verdeckt der höhere Alkoholgehalt, zum Teil auch der höhere Extraktgehalt den Gehalt an flüchtigen Säuren, so daß er durch den Geschmack nicht wahrnehmbar ist.

Die Herstellung des Apfelweins in Frankreich ist nach E. Saillard (Z. Zucker. 1905, 448) bedeutend; in den letzten 10 Jahren wurden jährlich durchschnittlich 17 Millionen Hektoliter hergestellt, wobei die jährliche Menge von 6 bis 36 Millionen Hektoliter

schwankte. — Beim Zerreiben der Äpfel muß vermieden werden, die Samenkerne zu zerdrücken, da diese Öle enthalten, die dem Wein einen schlechten Geschmack erteilen können. — Der so erhaltene Brei bleibt während 12 bis 36 Stunden in Kufen stehen. Dadurch erhält der Most eine tiefere Färbung, das Ausziehen des Saftes durch Pressen wird erleichtert und schließlich werden die Hefepilze vermehrt, die später die Gärung bewirken. — Manche Großbetriebe verzichten darauf; das bedeutet indessen nicht, daß es bei kleinen Betrieben nicht doch wohl angebracht ist, in denen der Betrieb nicht kontinuierlich ist und bei denen die Zerkleinerungsmaschinen und Pressen oft zu wünschen übrig lassen. — Die kleinen Betriebe benutzen gewöhnlich die Schraubenpresse, während den großen Fabriken oft die hydraulische Presse zur Verfügung steht. — In der Praxis hält man den Druck gewöhnlich zwischen 400 bis 500 k. Es ist augenscheinlich, daß man in einem gewissen Maße die Stärke des Druckes durch Herstellung guter Abflußwege und durch längere Dauer des Druckes ersetzen kann. — Man erhält gewöhnlich bei der ersten Pressung ungefähr 60 Proz. des Apfelsaftes. Da aber die Gesamtmenge des Saftes bis auf 95 Proz. steigt, so sind in den Trebern noch etwa 35 Proz. vorhanden. Der Saft der ersten Pressung besitzt eine Zusammensetzung, die vor allem von der Zusammensetzung der Äpfel abhängt. Die Dichtigkeit schwankt zwischen 1,040 und 1,060 oder gar 1,070. Aus diesem Saft wird der beste Apfelwein hergestellt. — Die Treber, welche in der Presse bleiben und noch 35 Proz. Saft enthalten, werden in die Zerkleinerungsmaschine zurückgegeben. Noch feiner zerkleinert, werden sie in der Presse ihren Saft leichter abgeben. Man vermischt sie dann mit je 20 bis 25 *l* Wasser auf 100 k und läßt sie darin 24 Stunden lang einweichen. Bei der zweiten Pressung erhält man 35 bis 45 *l* Saft von der Dichtigkeit 1,030. Bisweilen ersetzt man das Wasser durch Saft dritter Pressung. — Neuerdings versucht man die Apfelschnitte durch Diffusion zu verarbeiten. — Die für den Export bestimmten Apfelweine müssen mindestens 7 bis 8 Proz. Alkohol enthalten. Die Apfelweine, die man auf „Champagner" oder besser auf „Moussierenden Apfelwein" verarbeiten will, müssen wenigstens 8 Proz. Alkohol enthalten. Beide Sorten werden zwar gewöhnlich aus reinem Saft (ohne Zusatz von Wasser) hergestellt, der Zuckergehalt reicht aber doch nicht immer aus, um den erforderlichen Alkoholgehalt zu erzeugen. — Für die Bestimmung des erforderlichen Zuckerzusatzes dient folgende Tabelle:

Dichte des verdünnten Saftes	Alkoholgehalt des daraus zu gewinnenden Apfelweins	Zuckermenge per Hektoliter des verdünnten Saftes, um daraus einen Apfelwein mit einem Alkoholgehalt von			
		2 Proz.	3 Proz.	4 Proz.	5 Proz. zu erhalten
1,035	4,4	0 k	0 k	0 k	1,08 k
1,030	3,8	0 „	0 „	0,36 „	2,16 „
1,025	3,2	0 „	0 „	1,44 „	3,24 „
1,020	2,5	0 „	0,90 „	2,70 „	4,50 „
1,015	1,9	0,18 „	1,98 „	3,78 „	—
1,010	1,3	1,26 „	3,06 „	4,86 „	—

Die gewöhnlichen Sorten für den täglichen Verbrauch können mit Vorteil auf 3 bis 4 Proz. Alkohol gebracht werden. Wenn man für den täglichen Verbrauch einen Apfelwein herstellen will, der eine längere Aufbewahrungszeit verträgt und von besserer Qualität ist, so kann man auch eine Zuckerung eines Gemisches von Saft erster und zweiter Pressung oder reinen Saftes erster Pressung vorteilhaft so ausführen, daß man einen Apfelwein mit 5 bis 6 Proz. Alkohol erhält. Die für diesen Fall zu verwendenden Zuckermengen sind folgende:

Dichte des zu vergärenden Saftes	Alkoholgehalt des daraus entstehenden Weines	Hinzuzufügende Zuckermenge auf 1 hl Saft, um einen Apfelwein zu erhalten mit	
		5 Proz.	6 Proz. Alkohol
1,030	3,8	2,16 k	3,96 k
1,035	4,4	1,10 „	2,88 „
1,040	5	0 „	1,80 „
1,045	5,7	0 „	0,55 „

Den Zucker löst man in ungefähr der fünffachen Gewichtsmenge lauwarmen Wassers oder Saftes letzter Pressung, nach dem Abkühlen gibt man die Lösung zum Most und rührt gut um. Man darf nicht einfach die Zuckerstücke in das Faß werfen; sie würden am Boden liegen bleiben, und man könnte das gewünschte Resultat nicht erzielen. — Da der verdünnte Saft weniger Säure und Gerbstoff enthält als der reine Saft, so tut man gut, zu gleicher Zeit mit dem Zuckerzusatz auf 1 hl Saft 30 bis 40 g Weinsäure und 10 g Gerbstoff hinzuzufügen. Die Säure kann direkt zum Most gegeben werden. Den Gerbstoff löst man besser zuvor in etwas Alkohol oder Wasser auf, um die Bildung von Klümpchen zu vermeiden. Die fertige Lösung wird dann in das Faß gegossen. — In kleinen Betrieben findet die Gärung in Fässern statt, die vollkommen rein sein müssen, wenn sie den zu vergärenden Saft aufnehmen. Die Gärung beginnt sofort, hervorgerufen durch die Hefepilze, die sich an den Äpfeln befinden. Die günstigste Anfangstemperatur beträgt 14°. Nach Verlauf einiger Tage läßt die Gärtätigkeit nach; Boden- und Spundhefe bilden sich, der Wein liegt zwischen zwei Hefen; es ist der Augenblick ihn abzuziehen. Ist der Wein nicht klar, so klärt man ihn vor dem Abziehen: entweder mit Tannin im Verhältnis von 10 g auf 1 *l* oder mit Cachou (60 g Trockensubstanz auf 1 hl). Es muß hinzugefügt werden, daß die Klärung nicht immer den gewünschten Erfolg hat. Der Apfelwein vollführt seine zweite Gärung in neuen Fässern, in die er gebracht wird. Wenn die Kohlensäureentwickelung aufhört, füllt man daß Faß auf und verschließt es mit einem Zapfen. Nach 6 Wochen oder einem Monat zieht man zum zweiten Male ab und dann nach den kältesten Tagen ein drittes Mal, um den Apfelwein in Flaschen zu füllen.

Der Weinertrag der verschiedenen Länder ist nach dem Monit. vinicole (D. Reichsanz. 1906 Nr. 32):

	Menge 1000 hl
Deutschland 1905	3 100
Frankreich (Durchschnitt der Jahre 1895 bis 1904)	45 050
Korsika 1905	98
Algerien 1905	7 740
Tunesien 1905	260
Italien 1904	44 000
Italien 1905	32 445
Spanien 1904	21 856
Spanien 1905	16 200
Portugal 1905	4 100
Azoren, Kanarische Inseln, Madeira 1905	145
Österreich 1905	4 200
Ungarn 1905	3 095
Rußland 1905	2 900
Schweiz 1905	840
Türkei und Cypern 1905	1 300
Griechenland nebst Inseln 1905	1 100
Bulgarien 1905	1 200
Serbien 1905	300
Rumänien 1905	2 000
Vereinigte Staaten 1905	1 287
Mexiko 1905	16
Argentinien 1905	1 300
Chile 1905	2 800
Peru 1905	90
Brasilien 1905	212
Uruguay 1905	105
Bolivien 1905	23
Australien 1905	250
Kapkolonie 1905	170

Weinmost-Ernte Deutschlands 1878 bis 1905.

Jahr	Wein, Erntefläche ha	Weinmost, Gesamtertrag hl	Wert des Mostes Millionen Mk.	Durchschnittlicher Hektarertrag hl	Durchschnittlicher Hektarertrag Mk.	Durchschnittlicher Wert des Hektoliter Weinmostes Mk.
1878	118 964	3 061 201	.	25,7	.	.
1880	115 640	523 560	.	4,5	.	.
1893	115 766	3 820 352	132,1	33,0	1141	34,6
1894	116 548	2 824 422	67,1	24,2	575	23,7
1895	116 187	2 011 637	91,5	17,3	788	45,5
1896	116 405	5 050 874	109,6	43,4	941	21,7
1897	117 042	2 775 643	84,5	23,7	722	30,4
1898	117 279	1 406 818	51,3	12,0	438	36,5
1902	119 923	2 475 699	80,2	20,6	669	32,4
1903	119 649	3 785 697	104,4	31,6	872	27,6
1904	119 873	4 244 408	142,9	35,4	1192	33,7
1905	120 096	3 855 978	109,2	32,1	909	28,3

(1899 bis 1901 nicht bekannt.)

Deutschlands Weinmost-Ernte im Jahre 1905. (V. Statist. Deutschl. 1906, 217.)

Verwaltungsbezirk	Angaben der Weinbau Gemeinden: Weinmost-Ernte: Ertrag	Weinmost-Ernte: Durchschnittlicher Hektarertrag	Geldwert	Durchschnittlicher Preis für 1 hl Most	Dazu die geschätzten Ernten: Gesamt-Rebfläche	Gesamt-Mostertrag	Gesamt-Geldwert
	hl	hl	Mk.	Mk.	ha	hl	Mk.
Reg.-Bez. Frankfurt	959	3,8	26 140	27,3	352,0	1 331	36 296
„ Posen	234	2,4	4 680	20,0	142,0	343	6 860
„ Liegnitz	9 816	11,7	297 898	30,3	1 181,0	13 782	418 068
„ Merseburg	5 500	13,0	107 959	19,6	611,0	7 941	155 803
„ Kassel	448	9,0	14 384	32,1	60,0	538	17 273
„ Wiesbaden	85 999	29,1	5 806 415	67,5	3 159,0	92 031	6 213 575
„ Koblenz	154 681	20,0	5 675 251	36,7	8 409,0	167 955	6 162 407
„ Cöln	3 100	27,7	87 000	28,1	157,0	4 347	122 041
„ Trier	38 664	11,3	2 652 650	68,6	4 090,0	46 082	3 161 525
Übrige	.	.	.	.	47,0	865	42 126
Preußen	299 401	18,8	14 672 377	49,0	18 208,0	335 215	16 335 974
Pfalz	619 136	40,1	15 169 670	24,5	15 615,7	626 170	15 342 003
Mittelfranken	12 989	30,1	325 582	25,1	480,0	14 464	362 605
Unterfranken	163 317	26,8	4 324 261	26,5	6 266,5	168 219	4 454 164
Schwaben	3 390	35,1	101 628	30,0	99,5	3 495	104 778
Übrige	.	.	.	.	85,8	3 106	77 339
Bayern	798 832	36,2	19 921 141	24,9	22 547,5	815 454	20 340 889
Württemberg	385 936	23,0	14 082 179	36,5	16 773,4	385 936	14 082 179
Baden	712 880	45,6	20 329 270	28,5	17 712,0	784 710	22 525 050
Großherzogtum Hessen	403 270	29,3	11 368 265	28,2	13 758,7	403 270	11 368 265
Elsaß-Lothringen	844 034	36,9	18 316 757	21,7	30 718,0	1 119 259	24 180 522
Übrige Bundesstaaten	.	.	.	.	378,0	12 134	348 392
Deutsches Reich	3 444 353	32,2	98 689 989	28,7	120 095,6	3 855 978	109 176 271
1904	3 720 730	35,1	126 077 004	33,9	119 872,8	4 244 408	142 891 562
1903	3 385 760	31,9	93 774 831	27,7	119 649,0	3 785 697	104 390 340
1902	2 169 033	20,6	70 672 535	32,6	119 922,0	2 475 699	80 243 129

Das Zuckern der Traubenweine vor der Gärung in Frankreich von 1895 bis 1904.

Erntejahr	Größe der Ernte	Zuckermengen in Raffinierwert ausgedrückt, die zum Zuckern der Weine angewendet wurden			Die dem verwendeten Zucker entsprechenden Weinmengen		
		erste Kelterung	zweite Kelterung	Gesamt	erste Kelterung	zweite Kelterung	Gesamt
	hl	hk	hk	hk	hl	hl	hl
1895	26 687 575	68 104	185 855	253 958	1 113 355	1 370 331	2 483 686
1896	44 656 153	128 949	185 353	314 302	2 344 128	1 339 773	3 683 901
1897	32 350 722	82 406	133 117	215 523	1 481 109	926 323	2 407 432
1898	32 282 359	122 179	242 652	364 831	2 057 638	1 751 871	3 809 509
1899	47 907 680	123 837	266 936	390 773	2 458 945	1 873 988	4 332 933
1900	67 352 661	54 405	114 017	168 422	1 431 552	841 463	2 273 015
1901	57 968 514	6 788	35 830	45 618	225 728	264 803	490 531
1902	39 883 783	38 869	64 890	103 759	730 092	564 226	1 294 318
1903	35 402 336	95 994	89 975	185 969	2 849 163	854 650	3 703 813
1904	66 016 567	29 337	45 615	74 952	1 051 095	397 513	1 448 608

Bierbrauerei.

Gerste und Malz. Die chemische Zusammensetzung der Braugerste bespricht J. Vanha (Z. Bierbr. 1905, 375). Darnach ist es nicht richtig, daß Extraktausbeute und Proteingehalt im umgekehrten Verhältnis stehen. Es gibt auch Gersten mit annähernd gleichem Proteingehalt, die trotzdem in der Qualität und dem Gesamtwert weit voneinander verschieden sind, da nicht so sehr die Menge, wie besonders die Art der Eiweißstoffe hier entscheidend ist. Es ist namentlich der Löslichkeitsgrad der Eiweißstoffe dabei von bedeutendem Einfluß, denn der unlösliche Anteil derselben ist nicht aktiv.

Proteingehalt der Gerste. Nach Versuchen von O. Reitmair (Mitt. landw. Versuchst. Wien) wirkt Kalidüngung nicht proteinvermindernd, wohl aber Phosphorsäuredüngung. (Vgl. Z. Bierbr. 1905, 495.)

Auflösungsgrad der Gersten und seine Beziehungen zum Stickstoffgehalte derselben. Nach E. Prior (Z. Bierbr. 1905, 341) hat die Erfahrung gelehrt, daß es eine zweifache Glasigkeit gibt, nämlich eine, welche die Beschaffenheit des Malzes bei richtig geleiteter Arbeit nicht beeinträchtigt, und eine andere, welche die sogenannte Auflösung des Kornes mehr oder minder vollständig verhindert. Durch Einweichen harter Gerstenkörner in Wasser und darauffolgendes Trocknen der eingeweichten Körner bei niederen Temperaturen verlieren manche glasige Körner, wie die mit den geweichten und getrockneten Körnern wiederholte Schnittprobe ergab, ihre Glasigkeit, während andere dieselbe behalten. Diese Prüfung der Gerste im ursprünglichen Zustande und nach dem Einweichen und Trocknen wird jetzt von den meisten Ver-

suchsstationen bei den Gerstenuntersuchungen ausgeführt und unterscheidet man zwischen wirklicher oder unveränderlicher Glasigkeit einerseits und scheinbarer Glasigkeit andererseits. Die erstere wird ausgedrückt durch die Anzahl der vorhandenen glasigen, beim Weichen und Trocknen unveränderlich gebliebenen, die letztere durch die hierbei aus dem glasigen in den mehligen Zustand übergegangenen Körner. Es lösen sich in der Mälzerei aber nur die scheinbar glasigen Körner vollständig, während die wirklich glasigen Körner auch im Malze noch hart sind. — Die nicht bei jeder Gerste zutreffenden, aber doch vorhandenen Beziehungen zwischen Proteingehalt und mehligen Körnern, scheinbarer und wirklicher Glasigkeit, bez. „Auflösungsgrad" deuten mit Sicherheit darauf hin, daß diese den Mälzungswert neben der Keimfähigkeit bedingende Eigenschaft, wenn auch im allgemeinen, bei vielen aber nicht immer von der Menge, sondern von der Natur der vorhandenen Stickstoffsubstanzen abhängt. Gersten mit hohem Stickstoffgehalt können, müssen aber nicht für Malz- und Brauzwecke untauglich sein, es hängt dies nicht allein von der Menge, sondern vielmehr von der Natur der vorhandenen Proteinkörper ab. Gersten mit hohem Proteingehalt sind nur insofern bedenklich, als die Annahme gerechtfertigt ist, daß bei hohem Proteingehalt mehr jener Stickstoffverbindungen vorhanden sein können, welche die Vermälzungsfähigkeit herabsetzen, womit aber, wie aus den angegebenen Beziehungen des „Auflösungsgrades" zu dem Proteingehalt der Gersten hervorgeht, keineswegs gesagt ist, daß nicht auch Gersten mit niederem Proteingehalt und niederem Auflösungsgrad vorkommen.

Stickstoffgehalt und Auflösungsgrad österreichischer Gersten. Nach E. Prior (Z. Bierbr. 1905, 412) ist das sog. Haasesche Gesetz nicht für österreichische Gerste zutreffend, da die österreichischen Gersten mit einem Proteingehalte von 10 bis 11 Proz. denselben durchschnittlichen Auflösungsgrad besitzen wie die Gersten von 9 bis 10 Proz. Proteingehalt; diese Gersten liefern gleich mürbe Malze mit gleich hohen Extraktausbeuten, sowohl aus Grob- wie auch aus Feinschrot. Daraus ergibt sich, daß die österreichischen Gersten erst bei einem Proteingehalt von mehr als 11 Proz. verdächtig erscheinen, weniger mürbe Malze und Malze mit geringerer Extraktausbeute zu liefern.

Beziehungen der Proteide zu den Malzeigenschaften der Gerste. R. Wahl (Am. Brew. Febr. 1905, Sonderabdr.) wendet sich sehr scharf gegen Windisch. — M. Wallerstein (das. S. 398) bestreitet ebenfalls, daß Gerste mit mehr als 10 Proz. Proteiden minderwertig sei.

Die Kneifelgerste, genannt nach dem Züchter der Gerste, wird von Thausing (Z. Bierbr. 1905, 7 u. 69) besprochen.

Das Keimfreimachen der Gerste bespricht B. Malencovic (Z. Bierbr. 1905, 171); zu empfehlen ist eine 5proz. Lösung von Chlorkalk oder Formaldehyd.

Das Keimen der Gerste hängt nach A. Nilson (Am. Brew. 1. März 1905) von der Tätigkeit der säurebildenden Bakterien ab, welche

in der äußeren Schale des Gerstenkorns enthalten sind. Die Gerste enthält keine freien Enzyme in genügender Menge, um Keimung zu ermöglichen; diese Enzyme werden erst freigesetzt durch chemische Wirkung der von den lebenden Bakterien des Gerstenkorns erzeugten Säuren; diese Bakterien senden zum Entgelt für die durch das Weichwasser aus der Gerste ausgezogenen löslichen Kohlehydrate und Eiweißkörper die Milchsäure, welche das unlösliche Eiweiß löst und dadurch die Enzyme freisetzt, in den Keim und den Mehlkörper zurück.

Das Keimen der Gerste. W. Windisch und K. Schönewald (W. Brauer. 1905, 200) widerlegen die Angaben Nilsons. Man kann die Gerste durch Behandeln mit alkoholischer Sublimatlösung (1 g Sublimat im Liter absolutem Alkohol) absolut keimfrei machen. Die auf diese Weise absolut keimfrei gemachte Gerste keimt und wächst auch unter Ausschaltung jeglicher Infektion ebenso gut wie die nicht keimfrei gemachte, also mit Bakterien behaftete Gerste.

Das Feuchtwerden des Getreides bespricht J. F. Hoffmann (W. Brauer. 1905, 249). Getreide wird im Frühling reichlich Wasser aufnehmen unter mäßiger Wärmeentwickelung für 1 k Trockensubstanz. Folge: Starke Wasseranreicherung im Getreide. — Stärke wird zu Maltose abgebaut unter Wasserbindung und mäßiger Wärmeabgabe. Folge: Sehr geringe Wasserverminderung im Getreide. — Maltose wird verbrannt unter Wasserabgabe und starker Wärmeentwickelung. Folge: Mäßige Wasseranreicherung im Getreide. — Infolge der großen Wärmeentwickelung wird die Verbrennung geringer Maltosemengen die Bildung verhältnismäßig großer Stärkemengen ermöglichen. — Maltose wird in Rohrzucker umgewandelt unter geringer Wärmebindung. Folge: Ohne Einfluß auf den Wassergehalt des Getreides. — Rohrzucker wird in Stärke umgewandelt unter Abgabe von Wasser. Mäßige Wärmebindung. — Die Stärkebildung erfolgt mit Wärmebindung; das gebildete Wasser wird aber vom Getreide aufgenommen und erzeugt hierdurch Wärme. Inwieweit diese beiden Vorgänge sich in ihrer Wärmebilanz aufheben, wissen wir nicht. Die Wasseranreicherung im Getreide ist proportional der Stärkebildung. Die Mengen der letzteren sind unbekannt.

Die Einwirkung des Lichtes auf keimende Gerste und Grünmalz. Nach G. Bode (W. Brauer. 1905, 785) befördert gedämpftes blaues Tageslicht die innere Kraft der Keimung und ist daher am besten geeignet. In gleiche Linie ist elektrisches Licht (Glühlampe, mit ihrem wenig aktinischen Licht) zu stellen. Hingegen ist ein zerstörender Einfluß auf die Diastase erkennbar. Beim Verlauf der Keimung im Dunkeln oder hinter gelbem Glas ist der möglicherweise schädigende Einfluß des Lichtes auf die gebildete Diastase ausgeschaltet. Letztere Art der Keimung eignet sich demnach mehr für die Brennerei, erstere mehr für die Brauerei.

Einfluß von Salzen auf den Weichprozeß. Nach Domens (Jahresb. d. Lehranst. f. Brauerei) wurde Gerste mit destilliertem Wasser und 0,2proz. Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium, Gips

oder Calciumcarbonat behandelt. Nach 50 Stunden war der Unterschied im Wassergehalte der Gersten bei Verwendung der verschiedenen Weichwässer durchweg nicht groß, so daß diese Salze, wenn sie auch in großen Mengen im Weichwasser enthalten sind, den Weichprozeß nur wenig beeinflussen. Doch zeigte sich im Vergleiche mit destilliertem Wasser, daß im Weichwasser vorhandene gelöste Stoffe den Weichprozeß immerhin etwas verlangsamen.

Entwickelung der Diastase während der Keimung. Nach Versuchen von J. Effront (C. r. 141, 626) nimmt das Verzuckerungsvermögen mit der Keimdauer zu und nimmt dann, nachdem es sein Maximum erreicht hat, allmählich wieder ab. Die Entwickelung des Verflüssigungsvermögens ist langsamer, aber regelmäßiger, bis es sein Maximum erreicht, bei dem es sich ziemlich lange hält. Der Gang der Entwickelung der beiden Eigenschaften der Diastase in der Gerste wird durch folgende Tabelle veranschaulicht:

Keimdauer	Verzuckerungs-vermögen	Verflüssigungs-vermögen
6	1,06	6,6
10	1,68	11,4
12	1,40	13,1
14	1,38	16,4
16	1,80	18,0
20	2,20	22,8
23	2,50	32,0
25	2,30	36,0
27	2,10	40,0
39	2,18	40,0

Verzuckerungs- und Verflüssigungsvermögen wurden bei allen Versuchen auf die gleiche Anzahl Körner berechnet. Ihr Wert wurde ausgedrückt durch die Menge der gebildeten Maltose bez. Menge der durch die Diastase von 1 g Gerste verflüssigten Stärke. — Der Unterschied in der Entwickelung der beiden Eigenschaften der Diastase ist besonders auffällig, wenn die Keimung in der Sonne stattfindet: das Korn erhält dann das Maximum seines Verflüssigungsvermögens, während das Verzuckerungsvermögen um 40 bis 50 Proz. verringert wird. Das im Dunklen bereitete und dann der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzte Malz behält sehr lange sein Verflüssigungsvermögen, verliert aber an seinem Verzuckerungsvermögen. Diese Erscheinung steht in direkter Beziehung zu der vorübergehenden Bildung von Amidosäuren während der Keimung. — Führt man die Keimung bei 15°, so erhält man das Maximum an Diastase in 10 bis 11 Tagen. (Vgl. Z. Spirit. 1905, 437.)

Malzoxydase. Nach W. Issajew (Z. physiol. 1905, 331) sollte man Malzoxydase in die Klasse der sog. „indirekten" Oxydasen, β-Oxydasen, Peroxydasen einreihen. Malzauszüge beschleunigen auch direkte Oxydationen verschiedener Substanzen. Malzauszüge enthalten aber beide Arten von Oxydasen und außerdem noch eine Katalase. Durch die Malzoxydase werden nur Stoffe von bestimmtem Charakter und

Konstitution oxydiert; sie sind mehr oder weniger an der Luft oxydierbar, und diese Autoxydation wird durch die Malzoxydase nur beschleunigt. — Die Malzoxydase wirkt am besten in neutralem Medium; schwache Mangankonzentrationen üben keinen wesentlichen Einfluß auf die Oxydationswirkung der Oxydase aus, die stärkeren wirken abschwächend, obgleich Pyrogallol allein von Mangansulfat etwas oxydiert wird. Die Oxydasewirkung wächst während der Keimung bis zum achten Tage und wird dann konstant. Schon das „Schwelken" an der Luft schwächt diese Wirkung etwas ab und das Trocknen bei hoher Temperatur erniedrigt dieselbe sehr bedeutend. In der Gerste ist wenigstens ein Stoff mit allen Eigenschaften eines oxydaseartigen Enzyms vorhanden; seine Fähigkeit, die Oxydationen zu beschleunigen, sein Verhalten gegen Temperatur und gegen verschiedene Reagentien, seine Spezifität u. s. w., deuten auf die enzymatische Natur dieses Stoffes hin.

Malzdiastase bespricht A. Kleemann (Landw. Vers. 63, 93). Weicht man Gerste in stehendem Wasser ein, so keimen die Körner nicht, auch wenn man das Wasser öfter wechselt; sie verlieren sogar bei längerem Weichen die Keimkraft, dagegen geht der Keimprozeß ohne jede Störung vor sich, wenn man die Körner in lufthaltigem, strömendem Wasser keimen läßt. Sehr gute Ergebnisse wurden nur in rasch fließendem Wasser und besser im Dunkeln als bei Lichtzutritt erzielt. Für ein und dieselbe Gerstensorte und für jede Keimtemperatur gibt es einen bestimmten Wassergehalt der Gerste, bei dem die größte Menge Diastase gebildet wird; andererseits kommt es aber auch darauf an, wie die Wassermenge zugeführt und aufgenommen wird; die durch den Atmungsprozeß verursachten Substanzverluste sind um so größer, je größer die Menge Wasser ist, welche die Gerste beim Weichen oder sonstwie während des Keimens aufgenommen hat.

Weichbottich. Nach J. ten Doornkaat-Koolmann (D. R. P. Nr. 162 621) wird das Weichgut an der tiefsten Stelle des Weichbottichs mittels im Kreise sich bewegender Strahldüsen schichtweise entnommen und beim Austritt aus den oberen Mündungen der Strahldüsen schichtweise abgelagert. Die Strahldüsen sind auf einem, zwei oder mehreren im Weichbottich drehbar angeordneten Armkreuzen befestigt und die Druckluftzuführung erfolgt durch die hohle Welle der Armkreuze.

Verfahren zum Bespülen und Waschen mittels Saugluft geförderter Braugerste von W. Hartmann (D. R. P. Nr. 158 589) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gerste in einem Vakuumbehälter oder auf dem Wege zu ihm mittels Wassers bespült und alsdann durch ein unter Wasserabschluß stehendes Ablaßrohr ununterbrochen ihrem Verwendungsort zugeführt wird.

Vorrichtung zur Reinigung und Überführung vorgeweichter Gerste in die Keimtrommel von F. Ergang (D. R. P. 163 351) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Keimtrommel und dem Vorweichbehälter eine Waschschnecke derart geneigt

angeordnet ist, daß ihr tiefer liegendes Endstück sich unter dem Vorweichbehälter und ihr höher liegendes Endstück über dem die Einführungsöffnung enthaltenden Teil der Keimtrommel befindet, zum Zweck, mittels der Waschschnecke die keimfähige Gerste erst nach ihrer Befreiung von Schmutz der Keimtrommel unmittelbar zuzuführen.

Keimtrommel für Gerste. Nach F. Ergang (D. R. P. Nr. 161 167) ist, um getrenntes Austreten von Wasser und Luft in feinen Strahlen in den vom Innencylinder umschlossenen Raum zur gleichmäßigen Verteilung durch das Keimgut zu bewirken, ein gelochtes Rohr für Wasserzuführung und ein Verteilungskopf mit mehreren um das Wasserzuführungsrohr gruppierten gelochten Rohren für Luftzuführung angeordnet, derart, daß Wasser an die Luftaustrittslöcher nicht unmittelbar herangelangt, vielmehr eine Vermischung von Wasser und zugeführter Luft nach ihrem getrennten Austritt aus den Löchern erfolgt.

Vorrichtung zum Weichen und Lüften von Getreide für Mälzereizwecke, bestehend aus einem in den Weichbottich einzusetzenden Umlaufrohr, in dessen unteres Ende ein Druckluftrohr mündet und über dessen oberem Ende sich eine Verteilungskappe befindet, von K. Grünberg (D. R. P. Nr. 161 576), ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Kappe derart auf dem Umlaufrohr angeordnet ist, daß dessen obere Öffnung durch sie mehr oder weniger geöffnet oder aber ganz geschlossen werden kann, zu dem Zwecke, außer dem in bekannter Weise während des Weichens erfolgenden Belüften des durch das geöffnete Umlaufrohr beförderten Getreides auch nach dem Weichen bei abgelassenem Weichwasser und nach Abschluß des Umlaufrohres durch die Kappe Luft von unten in das Weichgut einblasen zu können.

Mit Mitnehmern ausgestattete Trommel zum Weichen, Keimen und Darren von Malz u. dgl. von F. Groschupf (D. R. P. Nr. 158 752) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mitnehmer beweglich und einstellbar angeordnet sind, zu dem Zwecke, ein bequemes und vollständiges Entleeren und Reinigen der Trommel während ihres Stillstandes zu ermöglichen.

Verfahren zur Erzeugung von Grünmalz aus Getreidekorn u. dgl. von Deichmann & Cp. (D. R. P. Nr. 162 334) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Getreide während des Keimens der Wellenbewegung (Strahlenwirkung) elektrischer Ströme ausgesetzt wird, deren Spannung über 1000 Volt beträgt, dagegen die Spannung der Tesla-Ströme nicht erreicht.

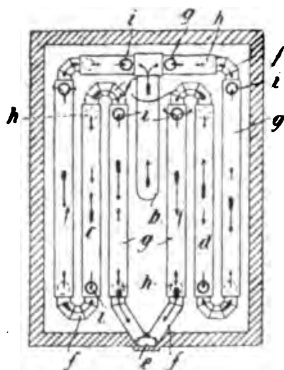
Antriebsvorrichtung für die im Innern einer Malztrommel drehbar gelagerte, zu deren Entleerung dienende Förderschnecke von H. Schreier (D. R. P. Nr. 161 746).

Verfahren zum Freihalten des Durchganges für die Luft durch Malzhorden von A. Berner (D. R. P. Nr. 157 981) ist dadurch gekennzeichnet, daß durch Auf- und Abbewegen von mit kleinen Kratzern versehenen Streifen, die über die den Malzkeimen zu-

gänglichen Stellen der Unterzüge gelegt sind, die abgelagerten Keime entfernt werden.

Das Gegenstromprinzip benutzende Heizvorrichtung für Malzdarren von C. Schrader (D. R. P. Nr. 158 888) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Heizrohrleitung *f* (Fig. 13) streckenweise von Mänteln *g* umgeben ist, von denen jeder an dem an der kühleren Stelle des Heizrohres liegenden Ende mit einem Luftzulaßstutzen *h* und an dem an der wärmeren Stelle des Heizrohres liegenden Ende mit einem Luftauslaßstutzen *i* versehen ist, zu dem Zweck, die frische Luft, erst nachdem sie eine Strecke innerhalb des Mantels in möglichst vorteilhafter Berührung mit dem Heizrohr entgegen der Richtung der Heizgase geführt worden ist, in den Darrraum gelangen zu lassen.

Fig. 13.



Einrichtung zum Mälzen von Getreide u. dgl. mittels warmer bez. kalter Luft, welche abwechselnd von oben nach unten und von unten nach oben durch das zwischen zwei Luftkissen befindliche Getreide gesaugt wird, der Brauerei Groß-Crostitz A.-G. (D. R. P. Nr. 163 352), ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Reihe cylindrischer Keimkammern derart unmittelbar übereinander und hermetisch voneinander geschieden angeordnet sind, daß in jeder der Kammern das Mälzen unabhängig von den übrigen erfolgt und die Umlagerung des Getreides durch periodisches Öffnen oder Umkippen der Böden, wobei das Getreide je aus der oberen Kammer in die nächst untere fällt, bewirkt wird.

Verfahren zum Trocknen, Darren und Rösten von gekeimtem und ungekeimtem Getreide, das oben und unten von einem Luftraum umschlossen ist, derselben Brauerei (D. R. P. Nr. 163 100), ist dadurch gekennzeichnet, daß die warme Druckluft oben in den Apparat eingeführt wird und das Absaugen unten so lange erfolgt, bis das Getreide derart trocken ist, daß sich kein Schwitzwasser mehr bilden kann, worauf die weitere Trocknung von unten nach oben bewirkt wird.

Vorrichtung zum Wenden und Abräumen von Malz von A. Wagner (D. R. P. Nr. 159 387). — Malzwender von G. Eisner (D. R. P. Nr. 161 577), — H. Krauss (D. R. P. Nr. 161 643).

Maschine zum Wenden und Lüften von Malz von H. J. Sülzen (D. R. P. Nr. 157 735). — Grünmalzwender von Mälzereianlagen B. Fischer (D. R. P. Nr. 163 508) und G. Weinbeer (D. R. P. Nr. 164 422).

Wender für Malz, Getreide u. s. w. von L. Schuchardt (D. R. P. Nr. 161 198) ist dadurch gekennzeichnet, daß die das Wende-

gut in zwei oder mehreren Schichten erfassenden und in ihrer Höhenlage durch beliebige Mittel verschieden einstellbaren Schaufeln auf zwei oder mehreren hintereinander angeordneten drehbaren Wellen befestigt sind.

Heizvorrichtung für Malzdarren mit selbsttätiger Regelung der dem Darrgut zugeführten Wärme mittels in die Kaltluftzuführungskanäle der Heizvorrichtung sowie in die Warmluftabführungskanäle hinter dem Darrraum eingebauter Regelungsklappen und an sich bekannter Wärmeregler von A. Hübner (D. R. P. Nr. 158 049) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeregler in die Luftabzugskanäle eingebaut sind, zu dem Zweck, die Regelung der dem Darrgut zuzuführenden Wärme von der Wärme der bereits verbrauchten, in den Schornstein abziehenden Heizgase abhängig zu machen.

Hopfen. Das Nährstoffbedürfnis des Hopfens untersuchte P. Schneider (W. Brauer. 1905, 456). Es erscheint von besonderer Wichtigkeit für die Pflanzenanalyse zum Zwecke der Ermittelung des Düngebedürfnisses für Phosphorsäure, das Vegetationsstadium ausfindig zu machen, bei welchem die Entleerungsorgane (Blätter) den für diesen Zweck optimalen Entwickelungspunkt erreicht haben. Der Stickstoffgehalt der Hopfenpflanze folgt im großen und ganzen mit derselben Gesetzmäßigkeit wie der Phosphorsäuregehalt, d. h. im vorliegenden Falle ist der relative Stickstoffmangel bez. Überschuß im Boden am deutlichsten aus der Zusammensetzung der Hopfenblätter zu erkennen. Anders verhält sich das Kali, die Magnesia und der Kalk; Gesetzmäßigkeiten für diese Bestandteile sind aus den Analysenresultaten nicht zu folgern.

Die ungarischen Hopfen sind nach F. Chodounsky (Versuchsanst. f. Brauind. Böhmens) vorwiegend gut; bei Annahme von fünf Wertklassen für die gesamten österreichisch-ungarischen Hopfen würden sie in die dritte Wertklasse einzureihen sein. Durch die Spindel- und Zapfenform unterscheiden sie sich vielfach schon von den besten Hopfen. Bei jenem Teile, welcher mit den böhmischen Hopfen übereinstimmt, trifft man Verschiedenheiten in den Dimensionen der Spindel, dem Trocken- und Spezialgeruch an, die wesentlich zur Erkennung der Beschaffenheit beitragen. Die ungarischen Hopfen sind vorzüglich getrocknet, zur teilweisen Charakteristik dient ihre Samenhaltigkeit.

Bestandteile des Hopfenöles. K. Bartelt (W. Brauer. 1905, 765) bespricht die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen über Myrcen, dem Terpen des Hopfenöles und Humulen, dem Sesquiterpen.

Die Hopfenernte in Deutschland betrug i. J. 1905 292 569 hk.

Würze und Bier. Bier ist nach Erklärung des deutschen Brauerbundes (Tagztg. 1905, 139) ein gegorenes und noch in Nachgärung (weiterschreitender Gärung) befindliches Getränk. In Bayern, Württemberg und Baden erfolgt kraft gesetzlicher Vorschrift seine Herstellung lediglich aus Gersten- oder Weizenmalz, Hopfen und Wasser, sowie

einem Zusatz von Hefe. In der Brausteuergemeinschaft und Elsaß-Lothringen ist anstatt Gersten- und Weizenmalz auch die Verwendung von Surrogaten zur Zeit zulässig. — Das fertige Bier enthält neben einem geringen Prozentsatz Alkohol und Kohlensäure als wesentlichen Bestandteil noch einen nicht unerheblichen Anteil unvergorener (Malz-)Extraktbestandteile. Das Bier enthält stets noch geringe Mengen des Gärungserregers und gärungsfähiger Stoffe, welche aufeinander einwirken, sobald die erforderlichen Bedingungen geschaffen sind, und zwar in dem Maße ihres Mengenverhältnisses. Man bezeichnet diese Erscheinung als Nachgärung u. s. w. — Der Wirtschaftliche Ausschuß der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei 3, 191) gibt folgende Erklärung: Bier ist ein gegorenes und noch in schwacher Nachgärung befindliches nahrhaftes Getränk aus Gerste, Gersten- oder Weizenmalz und Hopfen unter Zuhilfenahme von Wasser und Hefe hergestellt, welches neben Alkohol und Kohlensäure als wesentlichen Bestandteil noch einen nicht unerheblichen Anteil unvergorener Extraktbestandteile enthält. Die in Bayern, Württemberg und Baden durch Gesetz verbotene Verwendung von Surrogaten zur Bierbereitung gilt auch in allen maßgebenden Kreisen des norddeutschen Braugewerbes, wie der Vertreter der technisch-wissenschaftlichen Sachverständigen für die Brauereien als technisch allgemein anzustrebendes Ziel für die Herstellung des Bieres. — Nach dem Bayerischen Brauerbund (Allg. Brauerztg. 1905, 405) ist Bier ein durch geistige Gärung aus Gersten- oder auch Weizenmalz mit oder ohne Rohfrucht- oder Surrogatzusatz unter Zuhilfenahme von Wasser, Hopfen und Hefe hergestelltes Getränk, welches neben Alkohol und Kohlensäure noch gewisse Mengen unvergärbarer, sowie meist noch geringe Mengen vergärbarer Stoffe enthält; infolgedessen befindet sich das Bier in einer Nachgärung, welche je nach Beschaffenheit und Behandlung desselben stärker oder schwächer verlaufen oder ganz aufgehoben werden kann. In Bayern darf zum Braunbier (offizielle Bezeichnung für das untergärige Bier) nur Gerstenmalz, zu Weißbier (obergärig) auch Weizenmalz verwendet werden. Es gibt eine Anzahl von Biertypen, welche sich voneinander durch Farbe, Geschmack und sonstige in der Zusammensetzung des Bieres begründete Eigenschaften unterscheiden. Die Zusammensetzung des Bieres wird bedingt: 1. durch die Beschaffenheit der Rohmaterialien; 2. durch das Mälzungs- und Darrverfahren; 3. durch das Sudverfahren und den Extraktgehalt der Stammwürze (Anstellwürze), sowie die Hopfengabe; 4. durch das Gärverfahren und den Vergärungsgrad; 5. durch die Kellerbehandlung des Bieres; 6. durch die Nachbehandlung des konsumreifen Bieres zur Erzielung eines manchmal gewünschten besonderen Glanzes. — Zu 1. Die Qualität der zum Bierbrauen benutzten Gersten und Hopfen wird beurteilt: Praktisch nach äußeren Merkmalen und nach der Provenienz, sowie wissenschaftlich nach deren chemischer, physikalischer, physiologischer und biologischer Beschaffenheit. Auch an das Brauwasser und die zur Gärung dienende

Hefe werden besondere Anforderungen gestellt, desgleichen ist die Beschaffenheit der Luft nicht ohne Belang. — Zu 2. Das Mälzungs- und Darrverfahren ist für den Biercharakter von grundlegender Bedeutung; in erster Linie ist die Farbe des Bieres, welche vom hellsten Gelb bis zum tiefsten Braun gehen kann, davon abhängig. Als Farbkorrigentien für dunkle Biere dienen: Farbmalz, Karamelmalz, sowie (jedoch nicht in Bayern) Zuckercouleur. — Zu 3. Der Sudprozeß bezweckt die Extrahierung und Umwandlung gewisser Malzbestandteile und verleiht dem Bier eine besondere Nuancierung seines Charakters. Der Extraktgehalt der Stammwürze (Anstellwürze) wird bedingt durch das Verhältnis von Malz und Wasser, sowie das mehr oder weniger starke Verdampfen beim Einkochen der Würze. — Zu 4. Gärverfahren: a) Obergärige und untergärige Biere. Bei den ersteren verläuft die Gärung bei höheren Temperaturen in kürzerer Zeit unter Abscheidung des größten Teiles der Hefe an der Oberfläche (z. B. Weißbiere, westfälisches Altbier, belgische und englische Biere), bei letzterem verläuft die Gärung bei niedrigeren Temperaturen und längerer Zeitdauer unter Absetzen des größten Teiles der Hefe am Boden des Gärgefäßes. b) Der Alkoholgehalt des Bieres, sowie die Menge des noch verbleibenden Extraktrestes werden bedingt durch den Vergärungsgrad, der selbst wieder abhängig ist von der Konzentration, Zusammensetzung und Beschaffenheit der Stamm-(Anstell-)Würze. Von wesentlicher Bedeutung für Haltbarkeit und Geschmack des Bieres ist die Abwesenheit größerer Mengen fremder Mikroorganismen vor, während und nach der Gärung. Der Vergärungsgrad bildet keinen Maßstab zur Beurteilung der Güte eines Bieres, daher muß die Festsetzung einer Norm hierfür als unzulässig bezeichnet werden. — Zu 5. Die Kellerbehandlung verleiht dem Biere seine Klärung und Reife und stellt die äußeren Verhältnisse her, unter welchen das Bier Kohlensäure binden kann. — Zu 6. Zur Nachbehandlung fertigen Bieres gehört zuweilen dessen Filtration. Auch kann dessen Pasteurisation dazu gerechnet werden, wodurch die Nachgärung ganz oder teilweise aufgehoben wird. Beim ganzen Bierbereitungsprozesse spielen klimatische Einflüsse und gewisse Temperaturen eine erhebliche Rolle. Die Ansprüche, die an Geschmack und Klarheit des Bieres gestellt werden, sind sehr verschieden und lokalen Geschmacksrichtungen, sowie der Eigenart der betreffenden Sorte unterworfen, können demnach in weiten Grenzen schwanken. Ein Bier soll nicht schal sein, sondern eine entsprechende Menge Kohlensäure enthalten; auch soll es nicht verdorben sein durch einen der betreffenden Sorte nicht zukommenden sauren oder sonst abstoßenden Geschmack. Trübungen des Bieres sind zu beanstanden, wenn eines der oben genannten Merkmale gleichzeitig mit einhergeht; andernfalls ist die Trübung ein Schönheitsfehler. Das Bier ist sowohl Genuß-, als auch Nahrungsmittel. Zum Genußmittel wird es gestempelt durch die anregende Wirkung, welche der Alkohol im Vereine mit spezifischen aromatischen, teils dem Gärprozeß, teils auch dem Malze und Hopfen entstammenden Stoffen auf den menschlichen Organismus hervorbringt.

Die physikalische Reizwirkung des Alkohols wird gemildert durch gleichzeitige Gegenwart schleimiger Stoffe. Seine Eigenschaft als Nahrungsmittel beruht auf der in ihm enthaltenen Menge von Extraktbestandteilen, insbesondere Kohlenhydraten, Eiweiß und Salzen. Festgestellt ist, daß der Alkohol auch als Nahrungsmittel eiweißsparend wirken kann. Aus der Unlöslichkeit des Begriffes Bier vom Alkoholgehalt folgt, daß es alkoholfreie Biere überhaupt nicht gibt, und daß diese Bezeichnung ein Widerspruch in sich selbst ist.

Läuterbottich von J. Knoblauch (D. R. P. Nr. 156 735) ist dadurch gekennzeichnet, daß sämtliche Ablaßhähne derartig untereinander verbunden sind, daß sie durch einen einzigen Handgriff gemeinsam eingestellt werden können.

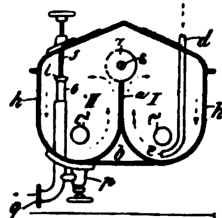
Läuterbodenplatte mit je eine Löchergruppe vereinigenden Aussparungen in der Unterseite von H. O. Fiedler (D. R. P. Nr. 159 777) ist dadurch gekennzeichnet, daß in den Aussparungen keilförmige, in eine scharfe Kante auslaufende Ringe oder Kränze stehen.

Aufhack- und Austreberflügel von N. Minuth (D. R. P. Nr. 163 353).

Verfahren zur Herstellung von klaren Würzen aus Mehlmaischen von B. Rothenbücher (D. R. P. Nr. 157 202) ist dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Absetzen der Maischen und dem Ablaufen der durch das Absetzen vorgeklärten Hauptmenge der Würze der den Rest derselben enthaltende Teig auf ein Filter gebracht wird, welches aus einer zwischen zwei durchlochten Platten unter leichtem Druck gelagerten Schicht angefeuchteter Schwämme besteht.

Apparat zum Kochen und Hopfen von Bierwürze mit einseitiger Beheizungswirkung und dadurch erzeugtem Umlauf der Würze von P. Scholz (D. R. P. Nr. 158 248) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zwangläufige Umlaufsbewegung der Würze innerhalb des Gefäßes dadurch herbeigeführt ist, daß gleichzeitig mit der Beheizung der einen Seite *a* (Fig. 14) des Gefäßes auch eine Beheizung durch einen im Innern des Gefäßes angeordneten Heizkörper c^1 c^2 erfolgt, so daß zwischen der beheizten Seitenwand und diesem Heizkörper die Würze stetig aufsteigen muß, und daß zugleich oben an dem Gefäß in dem Bereiche des aufsteigenden Würzestromes ein durchbrochener Hopfenbehälter *r* angeordnet ist, welchen der aufsteigende Würzestrom durchspült.

Fig. 14.



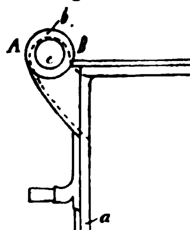
Dampfkochapparat von Schäffer & Langen (D. R. P. Nr. 158 386) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Heizrohre mit den Dampfein- und austrittskammern des Dampfsammelcylinders derart absperrbar verbunden sind, daß durch gleichzeitiges Öffnen und Schließen der Aus- und Eintrittsstellen einzelne der Rohre zwecks Änderung der Heizflächengröße aus- und einschaltbar werden.

Schleudermaschine mit ununterbrochenem Betrieb zum Scheiden der flüssigen und festen Bestandteile von Flüssigkeiten, insbesondere der Bierwürze von den Trebern einer Maische, von M. Güttner und R. Baeger (D. R. P. Nr. 158003), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schöpfbleche mit dem Mantel des Schleuderkorbes einen Winkel bilden zu dem Zwecke, das Wegschleudern der festen Bestandteile von den Schöpfblechen nach Belieben früher oder später als bei radialer Stellung der Schöpfbleche erfolgen lassen zu können.

Filter zum Ausscheiden fester Körper aus Flüssigkeiten mit schrägstehenden Wänden und an diesen vorgesehenen, abwechselnd oben und unten befindlichen Durchgängen von Meura Fils (D. R. P. Nr. 161356) ist dadurch gekennzeichnet, daß an den mit den unteren Durchgängen für die Flüssigkeit vorhandenen Wänden Ausbiegungen vorgesehen sind, welche die Richtung der durchströmenden Flüssigkeit ändern, wodurch die festen Körper aus der Stromrichtung geworfen und den am Boden befindlichen Mulden zugeführt werden.

Rahmen für im Brauereibetriebe verwendbare Filterpressen mit einem als Einlauf dienenden, nach oben über den Rahmen *a* (Fig. 15) hinausragenden Anguß, von Meura Fils (D. R. P. Nr. 161356), ist dadurch gekennzeichnet, daß der Anguß *b* fast an der ganzen Umfläche seiner Bohrung *c* eine erweiterte Aussparung aufweist, die sich bis in das Innere des Rahmens hinein kanalartig fortsetzt und deren freier Querschnitt mindestens ebenso groß ist wie der der Einlaufbohrung *c*.

Fig. 15.



Bierwürzeverteiler von E. Bleyer (D. R. P. Nr. 164498) ist dadurch gekennzeichnet, daß, um gleichmäßige Verteilung zu erzielen, an dem relativ kleinen Verteilungsgefäße die Ablaufstutzen sämtlich gleich weit von der Einmündung des Zuflußrohres entfernt sind.

Das Verfahren zum Vergären von Bierwürze von G. Johnson und P. R. Hare (D. R. P. Nr. 161089) ist gekennzeichnet durch die Anwendung des Pilzes Saccharomyces Thermantitonum. Der Pilz wird bei einer Temperatur zwischen 30 und 80° in die zu vergärende Flüssigkeit eingeführt.

Verfahren zur Herstellung von englischen Bieren, wie z. B. Ale, Stout und Porter, von N. H. Claussen (D. R. P. Nr. 157413), ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Kulturen einer neuen Gruppe von Sproßpilzen (Brettanomyces), welche sich von den echten Saccharomyceten dadurch unterscheiden, daß sie keine Endosporen bilden, zur Hervorbringung der die englischen Biere kennzeichnenden Eigentümlichkeit. — Darnach ist das die englischen Biere kennzeichnende eigentümliche Aroma sowie ihr ganzer eigenartiger Charakter in erster Reihe nicht der angewendeten Hefe (Saccharomyces) oder den

benutzten Rohstoffen zuzuschreiben, sondern einer besonderen Gruppe von Mikroorganismen. Diese Gruppe gehört zu den Pilzen und ist in die Gattung „Torula“ einzureihen. — Bis eine genaue wissenschaftliche Bearbeitung der Gruppe ihren genauen Platz in dem botanischen System anweisen kann, wird für dieselbe der Name „Brettanomyces“ vorgeschlagen. Brettanomyces kann z. B. aus den englischen Bieren, wie diese in Flaschen in den Handel gelangen, isoliert werden. Wenn man von dem Bodensatz in einer Flasche Ale, Stout u. s. w. eine angemessene Menge in geschmolzener Würzegelatine verteilt und diese erstarren läßt, werden nach etwa dreitägigem Stehen sichtbare Vegetationsflecke von vorhandenen Saccharomyceszellen gebildet, gleichviel ob diese zu den Kulturhefen oder zu den wilden Hefenarten gehören. Diese Flecke erreichen oft eine recht bedeutende Größe. Erst mehrere Tage nachher kommen neue Flecke zum Vorschein, welche nur langsam wachsen und überhaupt verhältnismäßig klein bleiben. Diese Flecke sind (abgesehen von möglicherweise vorkommenden Bakterienkolonien) von Brettanomycesarten gebildet, welche alsdann auf bekannte Weise in Reinkultur hergestellt werden können, indem eine einzelne, mikroskopisch kontrollierte Zelle als Ausgangspunkt dient. Es wurde auf diese Weise eine ganze Reihe verschiedener Varietäten von Brettanomyces isoliert. Diese haben sehr verschiedene Formen, indem sie runde, ovale, längliche, fadenförmige oder unregelmäßig geformte Zellen aufweisen oder sogar in älteren Kulturen ein typisches Mycelium bilden. Selbst innerhalb derselben Varietät können die Zellen sowohl in Form und Größe sehr verschieden sein. Einige Varietäten traten fast ausschließlich in hefenähnlichen Formen auf, aber die Größe der Zellen erreicht dann nur ausnahmsweise diejenige der Saccharomyceszellen. Es ist nicht gelungen, sie zur Bildung von Endosporen zu bringen, wie dies mit den Saccharomyceten der Fall ist. Hautbildung kommt bei einigen der Varietäten, aber nicht bei allen vor. — Sie bewirken alle eine langsam verlaufende Gärung in der Würze oder in dem mit Saccharomycesarten vergorenen Bier. Die dadurch entwickelte Kohlensäure wird von der Flüssigkeit ungewöhnlich fest zurückgehalten und bildet, wenn sie durch kräftiges Schütteln freigemacht wird, einen voluminösen und dauerhaften Schaum. Gleichzeitig bilden sie außer der Kohlensäure ungefähr doppelt so viel Säure, als die unter denselben Verhältnissen von Saccharomycesarten gebildete Säure beträgt. Von zwölf untersuchten Varietäten ließ keine durch die Wand der unverletzten Zelle Invertin in wässerige Zuckerlösungen hinaustreten. Auf festem Nährsubstrat, wie z. B. Würzegelatine, wachsen sie verhältnismäßig langsam zu Riesenkolonien heran, welche nach Monaten die Gelatine allmählich verflüssigen und in kugelsegmentähnlichen Schichten gegen den Boden des Kölbchens nach und nach hinuntersinken. Sie bilden alle ätherische Stoffe, deren Geruch und Geschmack an englische Biere erinnert und welche so hervortretend sind, daß selbst gewisse untergärige Biere ein unverkennbar englisches Gepräge annehmen, wenn man Brettanomyces sich darin entwickeln läßt. Diese Wirkungen

kommen jedoch nur bei mittleren Temperaturen zum Vorschein. Bei den in den Lagerkellern der untergärigen Brauereien obwaltenden Temperaturen hat Brettanomyces selbst bei monatelanger Einwirkung gar keinen Einfluß auf den Charakter des Bieres. Das Temperaturoptimum liegt bei ungefähr 30°. — Das vorliegende Verfahren bezweckt die praktische Ausnutzung dieser Beobachtungen durch Anwendung von Kulturen dieser Brettanomyceten, um das gewünschte Aroma und den gewünschten Kohlensäuregehalt in den nach englischem Vorbild hergestellten Bieren hervorzubringen. Da die verschiedenen Varietäten von Brettanomyces für die praktische Verwendbarkeit bedeutende Verschiedenheiten aufweisen, indem einige ein feineres und reineres Aroma als andere bilden und einige sich schneller am Boden absetzen als andere, ja, da gewisse Varietäten sogar als schädlich bezeichnet werden müssen, weil sie z. B. eine Haut auf dem Bier in den Flaschen bilden, so ist es notwendig, eine planmäßige Auswahl von Reinkulturen zu treffen, um den bestmöglichen Erfolg zu erzielen. Indessen wäre es auch unter Umständen möglich, ein technisch verwertbares Resultat bei Anwendung von solchen Kulturen zu erzielen, die zwar von einer einzelnen Zelle nicht herstammen, welche aber durch geeignete Züchtungsweise des ursprünglichen unreinen Ausgangsmaterials von etwaigen, die Wirkung beeinträchtigenden Mikroorganismen befreit würden. Solche zwar nicht absolut reine, aber für die techniche Verwertung unter Umständen hinlänglich gereinigte Kulturen lassen sich unter Ausnutzung der Regeln der sogenannten natürlichen Reinzucht bei angemessener Wahl von Züchtungstemperaturen, Nährsubstraten u. s. w. herstellen. — Nach dem vorliegenden Verfahren werden die isolierten Brettanomyceten in Würze weiter gezüchtet, die so erhaltenen Kulturen werden dem Biere in jedwedem angemessenen Stadium der Gärung oder Lagerung zugesetzt. Man muß nur dafür Sorge tragen, daß nachher dem Brettanomyces bei mittleren Temperaturen Gelegenheit gegeben wird, auf das Bier einzuwirken, bis das gewünschte Aroma und die sonstige Beschaffenheit erlangt ist. Die hierzu erforderliche Zeit ist teils von der Temperatur, teils von der zugesetzten Menge von Brettanomyces abhängig. Man vermag diese verschiedenen Umstände nacheinander und nach den sonstigen Verhältnissen zu regeln. — In den meisten Fällen empfiehlt sich ein Zusatz von etwa 75 cc einer aufgeschüttelten Würzekultur von Brettanomyces auf 1 hl Bier oder Würze. Der Brettanomyces kann der Anstellhefe zugegeben werden, es wird sich aber in den meisten Fällen empfehlen, ihn erst nach der Hauptgärung hinzuzusetzen. Nach dem Zusatz kann das Bier in kalten Kellern gelagert werden, bis es sich geklärt hat, um dann auf Flaschen gezogen zu werden. Diese sind dann etwa 14 Tage einer Temperatur von 15 bis 25° auszusetzen, damit der in genügender Menge im Biere noch schwebende Brettanomyces das gewünschte Aroma und den nötigen Kohlensäuregehalt hervorbringt. Man kann auch das Bier nach dem Zusatz von Brettanomyces bei mittleren Temperaturen lagern. Die Umwandlung geht dann schon auf dem Lagerfaß vor sich, und der

rechte Kohlensäuregehalt wird bei Anwendung von Druckfässern schon während der Lagerung erreicht werden können. In ungespundeten Fässern bleibt das Bier bei warmer Lagerung zwar ohne Kohlensäure, aber der Brettanomyces erzeugt diese in den Flaschen, wenn diese bei mittleren Temperaturen hingestellt werden. Selbstverständlich kann man auch die Brettanomyceskultur unmittelbar vor dem Ausstoß oder auf dem Transportgebinde dem Biere zusetzen. — Die Hauptgärung des Bieres kann übrigens mit Hefe von willkürlichem Ursprung und beliebiger Beschaffenheit vorgenommen werden, wie man auch jedes beliebige oder gebräuchliche Arbeitsverfahren bei der Gärung und Lagerung anwenden kann, ohne daß hierdurch das Wesen der Erfindung geändert wird. In der Regel dürfte es jedoch zu empfehlen sein, die Hauptgärung mit nur einer den Verhältnissen angemessenen reingezüchteten Hefenrasse vorzunehmen und nach Beendigung der Hauptgärung eine einzelne planmäßig ausgewählte Reinkultur von Brettanomyces oder eine Mischung von solchen Reinkulturen hinzuzusetzen. Der Brauer hat hierdurch die ersten Bedingungen für die Sicherung eines gleichmäßigen, feinen und haltbaren Produktes erfüllt, während es immer dem Zufall überlassen ist, wenn keine Reinkulturen angewendet werden, selbst wenn der Betrieb im übrigen auf die bestmögliche Weise geleitet wird.

Vormaischer im Brauereibetrieb hält W. Windisch (W. Brauer. 1905, 285) nicht für vorteilhaft.

Das Springmaischverfahren nach Windisch versuchte K. Hrabal (Österr. Brauerzg. 1905 Nr. 8). Er empfiehlt Malz mit längerem Blattkeim. Er maischte in 35° R. warmes Wasser ein, dann ließ er die Maische schnell in den Kessel mit Wasser von 78° R. ein, woselbst die Temperatur auf 61° R. zurückging und sich nach einer Minute selber auf 58° R. stellte. Da jedoch noch $^1/_3$ des Maischgutes auf dem Bottich geblieben war, so hielt er die Temperatur zwischen 58 bis 60° R., indem er, sobald sie auf 60° stieg, immer etwas Maische vom Bottich einlaufen ließ, wodurch sie auf 58° R. sank. Als die gesamte Maische auf der Pfanne war, hielt er die Temperatur von 59° R. bis zur Verzuckerung ein, die in 25 Minuten erfolgte. Nach der Verzuckerung ließ er $^2/_3$ der Gesamtmaische auf den Läuterbottich ab, kochte den Rest 5 Minuten und maischte mit 61° R. ab. Nach 10 Minuten dauernder Rast lief die abgeläuterte Würze sehr schnell und feurig ab. Die Würze war nach $1^1/_2$stündigem Kochen glanzhell, enthielt aber keine koagulierten Eiweißstoffe (hatte keinen Bruch); der Bruch der Würze hat keinen Einfluß auf die Qualität des Endproduktes. Die Hauptgärung verlief normal. Den siebenten Tag wurde das Bier geschlaucht und der Vergärungsgrad im Gärkeller war 59 Proz. Im Schaugläschen setzte sich die Hefe sehr schnell und fest zu Boden. Nach 6wöchentlicher Lagerung kam das Bier zum Ausstoß und hatte einen sehr milden und runden Geschmack, während sonst die dortigen Biere im allgemeinen rauher schmecken als die böhmischen. Der Schaum war dick und haltbar, der Farbton des Bieres niedriger als bei den früheren Bieren. Nachstehend folgt eine Analyse des nach dem

früheren Zweimaischverfahren sowie des nach der beschriebenen Arbeitsweise erzeugten Bieres:

	Bier auf 2 Maischen	Springmaischverfahren
Extraktgehalt der Stammwürze .	11,0 Proz.	11,2 Proz.
Scheinbarer Extraktgehalt . .	3,0 „	3,9 „
Wirklicher „ . .	4,5 „	5,3 „
Alkohol	3,33 „	3,0 „
Farbton in cc $^1/_{10}$ N.-J. . . .	0,90 „	0,75 „
Scheinbarer Vergärungsgrad . .	72,7 „	65,2 „
Wirklicher „ . .	58,8 „	52,7 „
Endvergärungsgrad	76,3 „	67,8 „

Behandlung der Gärbottiche. Nach W. Schwackhöfer (Z. Bierbr. 1905, 531) soll als Bottichlack nur eine Auflösung von reinem Schelllack in Äthylalkohol verwendet werden. Ersatzstoffe für Schelllack vermindern die Güte und Haltbarkeit des Lackes sehr und Methylalkohol trocknet zu rasch, abgesehen davon, daß seine Dämpfe gesundheitsschädlich sind, besonders wenn er unrein und acetonhaltig ist. Vor dem Lackieren sollen die Bottiche nicht angewärmt werden, weil es vorteilhafter ist, wenn der Lack langsam trocknet, da er sich dann besser mit dem Holz bindet und tiefer in die Poren eindringt, wodurch der Überzug dichter und widerstandsfähiger wird. Beim ersten Anstrich soll der Lack, zumal die Handelsware meist zu konsistent ist, etwa zur Hälfte mit hochprozentigem Alkohol verdünnt und in dünner Schicht aufgetragen werden. Erst wenn dieser Anstrich vollkommen trocken und hart ist, darf das zweitemal gestrichen werden, wozu man den Lack ebenfalls ungefähr zum dritten Teil mit Alkohol verdünnt. Der dritte Anstrich erfolgt dann nach dem Trocknen des zweiten mit unverdünntem Lack. — Billig und gut ist das Pichen, aber nicht überall ausführbar. — Empfehlenswert ist das Paraffinieren. Das Paraffin muß vollkommen geruchlos und frei von organischen Verunreinigungen sein. Ein einfaches Mittel, es auf diese Eigenschaft hin zu prüfen, ist das Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. War das Paraffin rein, so zeigt es nach einstündigem Erhitzen eine klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, andernfalls wird es braun oder dunkel. Der Schmelzpunkt des Paraffins soll zwischen 58 und 62° liegen. Zum Paraffinieren der Bottiche wird es auf 150 bis 160° erhitzt. Die Bottiche müssen vor dem Paraffinieren vollkommen trocken und sehr sauber ausgehobelt sein. Risse, Sprünge oder faserige Stellen im Holz dürfen nicht vorkommen. Vor dem Ausgießen mit Paraffin muß der Bottich stark angewärmt werden. Zu diesem Zwecke stülpt man ihn über zwei niedrige Böcke und heizt von unten mit Koksfeuer an, das zweckmäßig durch einen Luftstrom eines Gebläses angefacht wird. Die sich entwickelnde Hitze muß so intensiv wirken, daß die Innenwandung des Bottichs in 6 bis 10 Minuten so heiß ist, daß man sie mit der bloßen Hand kaum mehr berühren kann. Daß das Holz dadurch reißt oder springt, ist nicht zu befürchten, wenn der Bottich vollkommen trocken war. Dann wird der Bottich rasch auf eine

in nächster Nähe befindliche Schanze gelegt, mit der offenen Seite etwas schräg nach unten geneigt. Das erhitzte Paraffin wird in den Bottich hineingeschüttet, und zwar auf den Bottichboden. Der Bottich wird dabei von 2 Arbeitern ganz langsam über die Schanze gerollt, so daß das Paraffin vom Boden über die Wände abläuft. Das überschüssige Paraffin wird in einer kleinen Wanne aufgefangen und wieder verwendet. Nach dem Ausgießen bringt man den Bottich wieder über das Koksfeuer. Durch das nochmalige Erhitzen dringt das Paraffin tiefer in das Holz ein und verteilt sich gleichmäßiger. Man erhitzt noch etwa eine Minute. Den Zeitpunkt, wann man mit dem Erhitzen aufzuhören hat, erkennt man daran, daß das Paraffin mit einem Male bedeutend langsamer abzutropfen beginnt, während es im Anfang ziemlich rasch abläuft. Hierauf läßt man den Bottich abkühlen und kann ihn dann sofort wieder einkellern. Neue Bottiche oder solche, die noch nie paraffiniert waren, gießt man beim ersten Paraffinieren zweimal mit Paraffin aus. Bottiche, die bereits paraffiniert waren, müssen vor dem Wiederparaffinieren gründlich vom Bierstein gereinigt werden. Übrigens setzen die paraffinierten Bottiche so wenig Bierstein an und sind so dauerhaft, daß man sie ruhig 2 bis 3 Jahre in Gebrauch behalten kann.

Gärgefäße aus Cement empfiehlt L. ten Doornkaat Koolmann (W. Brauer. 1905 Nr. 45). Portlandcement, Sand und Kies werden kunstgerecht gestampft zu Wänden, die als Umfassung und Boden dienen sollen. Die Größe ist beliebig, die Höhe nicht über 2,6 m zu wählen. Umfassungsmauern sind zweckmäßig mitzubenutzen. Im letzteren Falle sind an die bestehenden Wände vorerst doppelt goudronnierte Korkplatten von 30 bis 40 mm Dicke mit Eisennägeln und Cementkalkmörtel zu befestigen, dann ist der eigentliche Umfassungsrand des Bottichs in Stampfbeton fest vor diese Korkplatte vorzustampfen, so daß eine elastische Schicht zwischen Gebäudemauerwerk und Bottichwand sich befindet, die einerseits verhindern wird, daß eine Mauerübertragung stattfindet, andererseits, daß Risse in dem Stampfbeton beim Abbinden auftreten. Die Seitenwände, welche frei im Keller stehen, sind mit goudronnierten Korkplatten von außen zu belegen und mit Cementputz oder mit Kacheln zu versehen. Der Boden ist auf bestehendes Mauerwerk oder auf Trägerkonstruktionen aufzustampfen; die Decke ist nach der Belastung zu wählen. Die Glättung der Innenwände ist mit reinem Cement und Stahlspachtel so weit zu treiben, daß eine vollkommen glatte, „porenfreie“, schiefertafelartige Oberfläche erreicht wird. Die Ablaßeinrichtung für Grünbier und Hefe wähle man in bekannter Weise durch Einbauen von Messingventilen. Nach Fertigstellung ist ein Cementbottich etwa 14 Tage lang feucht zu halten, dann unter Wasser zu setzen, das durch Zugabe von wenig Flußsäure gegen Fäulnis zu schützen ist. Nach 4 Wochen läßt man das Wasser ab, reinigt den Bottich gut und trocknet ihn aus. — Dieses geschieht bei vorsichtiger Anwendung mit großen Einbrennlötlampen am besten langsam von einem Mann. Ist die Wand handwarm, so geht man weiter,

bis der ganze Bottich an allen Stellen handwarm gewesen ist. Nun beginnt man von vorn dieselbe Behandlung und trägt mit einem Pinsel 120° heißes reines Paraffin auf. Ist der Bottich einmal paraffiniert, dann kann man versuchen, diesen Überzug vorsichtig ganz wegzuschmelzen, bis er in die Poren eingedrungen ist und man wiederholt eine zweite Paraffinauftragung, die mittels Lötlampe nur zu glätten ist. Eine weitere Behandlung ist nicht nötig. — Tritt beim Gebrauch des Bottich Kalkhydrat aus der Oberfläche des Wandputzes aus, dann wiederhole man zeitweilig ein Einbrennen und leichtes Überstreichen mit Paraffin. Hat der Cement in einem Jahr abgebunden, so bleibt diese Erscheinung von selbst weg und ein Überstreichen mit Paraffin, das sehr schnell von statten geht, ist vielleicht nur ganz selten zu wiederholen. Andere Überstriche haben sich nicht bewährt und sind auch nicht erforderlich. — In der der Doornkaat A.-G. gehörenden Brauerei in Westgaste bei Norden sind Bottiche von etwa 400 hl Inhalt ständig im Betrieb. — Am Montag abends kommt ein ganzer Sud in einen eisernen Anstellbottich und wird angestellt. Am Dienstag nachmittags um 2 Uhr ist der Bottich überweißt und wird mit einer Temperatur von 9 bis 10° umgepumpt nach dem großen Cementgärbottich. In dem eisernen Anstellbottich verbleiben 10 bis 15 hl Kräusen vom ersten Sud. Zu diesen Kräusen läuft am Dienstag nachmittag von 5 bis 7 Uhr der zweite Sud, der nur kurz mit der Luftkrücke aufgezogen wird. Am Mittwoch nachmittags ist das Bier überweißt und wird mit 9 bis 10° zu dem Montagssud auf den Cementgärbottich gepumpt, wobei wiederum 10 bis 15 hl Kräusenbier auf dem Anstellbottich zurückbleiben. Zu diesen Kräusen kommt der Mittwochssud und die ganzen Arbeiten wiederholen sich. Ist der Mittwochssud ebenfalls, und zwar vollständig, ohne einen Rest von Kräusenbier zurückzulassen, auf den Cementbottich gepumpt, werden Trub und Hefenreste durch die Filterpresse genommen, der Anstellbottich gereinigt und nun beginnt das Spiel von neuem mit dem zweiten Cementgärbottich. — Die Hefen aus solchen Gärungen sind rein. Selbst die Decken und oberen Bierschichten in den abgegorenen Bottichen sind frei von Infektion. Die Gärdauer beträgt 6 bis 7 Tage. Eine wesentliche Ersparnis an Kälte ist zu verzeichnen, da der Gärkeller nicht gekühlt zu werden braucht. Die Endvergärung wird auf 5 bis 6 Zehntel erreicht. Die Biere haben nach vierzehntägigem Lagern kein Jungbouquet mehr.

Große Gärbottiche für Brauereien. Nach F. Cerny (Österr. Brauerzg. 1905) sind emaillierte Eisengefäße tadellos, aber teuer. Empfehlenswert sind aus Bessemerstahlblech hergestellte sorgfältig lackierte Gefäße. — A. Weber empfiehlt große aus Drahtglas hergestellte Behälter.

Schwendung bei der Gärung und Lagerung. Nach F. Schönfeld (W. Brauer. 1905, 407) ergibt sich in der Versuchsbrauerei durchschnittlich eine Schwendung von 1,05 Proz., welche noch teilweise durch Gewinnung des Trub- bez. Gelägerbieres durch Abseihen verringert

werden könnte. Bei festliegendem Satz und möglichst vollständigem Abziehen des Bieres, bei Vermeidung von Verlusten beim Schlauchen selbst wird man für jeden anderen Betrieb auch derartig niedrige, unter Umständen noch niedrigere Schwendung annehmen müssen, besonders wenn sehr große und sehr hohe Bottiche verwendet werden, und man wird einen viel niedrigeren Prozentsatz für Schwendung in Anrechnung bringen können, als man wohl bisher im allgemeinen getan hat. — Auch im Lagerkeller handelt es sich nur um einen verhältnismäßig geringen Schwand. Thausing gibt ihn auf 1,75 Proz. an. Schönfeld hat für diese Brauerei annähernd dasselbe gefunden, nämlich 1,6 Proz., ausschließlich der bei der Filtration entstehenden Verluste, deren Höhe auch sehr wechselnd sein wird, je nachdem, wie viel Bier durch das Filter hintereinander abgezogen wird oder wie groß das Filter ist u. s. w. Die Gesamtschwendung für Gär- und Lagerkeller stellt sich auf 1,05 + 1,6 = 2,65 Proz. ausschließlich der bei der Filtration und der beim Befüllen der Transportgebinde entstehenden Verluste. — Bei den Schwandbestimmungen im Gärkeller hat sich ergeben, daß das Volumen des schlauchreifen Bieres zusammen mit dem entstandenen Hefenbodensatz größer ist als das der Würze, nach Zusatz der Stellhefe. Es tritt also hier nicht nur nicht eine Schwendung ein durch die Gärung, sondern im Gegenteil eine Ausdehnung. Auf der einen Seite verschwindet Extrakt durch Umsetzung in Alkohol und Kohlensäure und für den Aufbau neuer Hefezellen; es tritt eine Gewichts- und Volumenverminderung ein. Auf der anderen Seite entsteht eine alkoholische Flüssigkeit von einem wesentlich niedrigerem spez. Gewicht; die Gewichtsabnahme durch Extraktverbrauch bedingt nicht zugleich eine Volumenabnahme im gleichen Verhältnis: das leichtere Bier nimmt einen größeren Raum ein als die Würze, aus der es entstanden ist; die Differenz ist eine geringe und außerdem geringer als das Volumen der geernteten Hefe, so daß sich schließlich im Verlaufe des Gärprozesses eine, wenn auch geringe Volumenvermehrung ergibt.

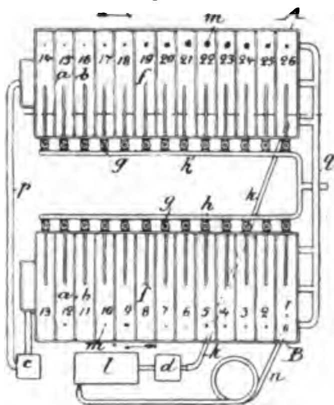
Verfahren zum Reinigen von kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten von Gehrke & Cp. (D. R. P. Nr. 161 025) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu scheidende Flüssigkeit durch eine mit Filterelementen versehene Centrifugentrommel unter Druck und Luftabschluß hindurchgeleitet und in derselben von den festen Bestandteilen befreit wird.

Verfahren zur Veredelung von Produkten der weingeistigen, essigsauren und milchsauren Gärung, sowie von alkoholischen Essenzen, von V. Dorn (D. R. P. Nr. 162 134), ist gekennzeichnet durch die Behandlung dieser Flüssigkeiten mit elementarem Sauerstoff und Influenzelektrizität.

Apparat zum Pasteurisieren von Bier in Flaschen von N. F. Nissen (D. R. P. Nr. 162 277) hat untereinander zu einem geschlossenen Circulationswege verbundene, einzeln beheizbare Zellen, in welchen die zu pasteurisierende Flüssigkeit während des ganzen Pro-

zesses auf demselben Platz im Apparate verbleibt, während das Wasser im stetigen Kreislauf mittels einer Pumpe *c* (Fig. 16) durch sämtliche Zellen bewegt wird. Auf einer Stelle des Circulationsweges sind zwei in der Richtung des Kreislaufes aufeinanderfolgende Zellen gegeneinander abgeschlossen und nur durch die zur Bewegung des Wassers dienende, nur mit diesen zwei Zellen in Verbindung stehende Circulationspumpe *c* verbunden, so daß ein Zurücklaufen des Wassers, welches von der Zelle vor der Pumpe in die Zelle hinter der Pumpe hineingepumpt wird, ausgeschlossen ist und daher besondere Absperrmittel zwischen den einzelnen Zellen nicht verwendet zu werden brauchen. — Der Pasteurisierapparat kann durch eine Pumpe *d*, deren Saugleitung *k* an einen beliebigen Raum des Apparates angeschlossen werden, welche das aus diesem Raum abgesaugte Wasser durch einen Kühler *l* hindurch in den nächsten Raum des Apparates einführt.

Fig. 16.



Pasteurisierfaß für Bier, welches durch einen Schlauch mit einem Übersteiggefäß in Verbindung gebracht wird, des Schwelmer Eisenwerk (D. R. P. Nr. 161491), ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines an sich bekannten Ventiles an der Wand des Fasses, welches durch Anschrauben des Schlauches geöffnet wird, beim Abschrauben des letzteren sich aber selbsttätig schließt, zum Zwecke, beim Lösen der Schlauchverbindung eine Infektion des pasteurisierten Bieres zu verhüten.

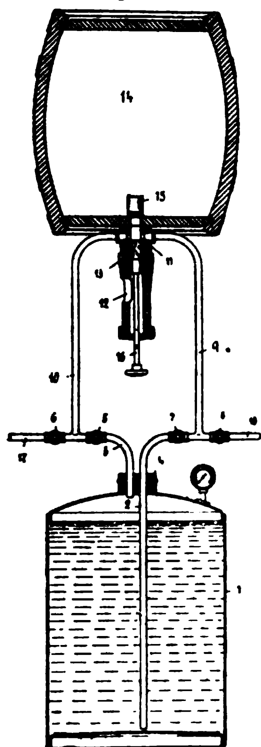
Verfahren zur Regelung des Drucks in Sterilisiergefäßen mit veränderlichem Volumen unter Anwendung einer Membran von R. Schicht (D. R. P. Nr. 164374) ist dadurch gekennzeichnet, daß die auf die Membran während der Sterilisierung wirkende Spannung mittels von außen auf die Membran wirkenden hydraulischen Drucks oder Gasdrucks geregelt wird.

Verfahren zum Pasteurisieren von Bier im Transportfaß von H. Gronwald (D. R. P. Nr. 163551).

Einrichtung zum Pasteurisieren von Bier und zum Abfüllen des pasteurisierten Bieres in ein vorher durch ein flüssiges oder gelöstes Sterilisierungsmittel keimfrei gemachtes, um die Zuleitungs- bez. Ableitungsrohre für das Sterilisierungsmittel und für das pasteurisierte Bier drehbares Transportfaß, von Behrens & Herbst (D. R. P. Nr. 163762), ist dadurch gekennzeichnet, daß nicht nur das Transportfaß *14* (Fig. 17 S. 318), sondern auch das zum Pasteurisieren des Bieres dienende Gefäß *1* um die Zuführungs- bez. Abführungsrohre *17*, *18* für das

Sterilisierungsmittel, die Kohlensäure zum Verdrängen und das pasteurisierte Bier drehbar angeordnet ist, derart, daß mittels zweckentsprechender Hahnstellung das Sterilisiermittel in das in seiner Tiefstellung befindliche Faß *14* geleitet, diese Flüssigkeit hierauf bei Drehung des Fasses nach oben durch Zuleitung von Kohlensäure verdrängt und alsdann das inzwischen pasteurisierte Bier aus dem in seine Hochlage gedrehten Pasteurisiergefäß *1* in das tiefstehende Faß *14* unter Verdrängung der Kohlensäure abgelassen werden kann.

Fig. 17.



Pasteurisieren von Bier unter Anwendung von Gegendruck. Nach H. v. d. Planitz (W. Brauer. 1905, 393) steigt der Druck in den Flaschen bei 60° auf 5,4 Atm.; es ist daher Gegendruck zu empfehlen. Der Apparat in der Brauerei in Christiania besteht aus einem liegenden cylindrischen Behälter, an beiden Enden mit luftdichten Türverschlüssen versehen, die so abbalanciert sind, daß sie leicht von einem Manne gehoben werden können, so oft der Behälter von seinem Flascheninhalt entleert werden soll. Der Apparat ist inwendig mit einem Rohrsystem für den Zulauf von Wasser und Dampf versehen, sowohl zum Erwärmen als auch zum Abkühlen des Bieres; des weiteren kann mit Hilfe einer Circulationspumpe die Temperatur auf das genaueste reguliert werden. Zum leichteren Ein- und Ausführen der Flaschen ist auf dem Boden des Cylinders und in der Verlängerung der Achse desselben nach beiden Seiten für den Flaschenwagen ein Schienengang angeordnet. Die Rollen zur Fortbewegung des Wagens sind nicht an diesem, sondern an dem Schienenweg angebracht, wodurch dieser einen ruhigen Gang erhält. Es sind für jeden Apparat immer zwei derartige Wagen im Gebrauch; während der eine beschickt wird, ist der andere mit Flaschen beladen unter Pasteurisierung im Apparat und umgekehrt. Zur Bestimmung der Temperatur sind 3 Thermometer vorhanden, wovon das mittlere mit seiner Quecksilberkugel direkt eintaucht in eine fest angebrachte Flasche mit Bier im Innern des Apparates, wodurch man jederzeit genau die Temperatur des zu pasteurisierenden Flaschenbieres kontrollieren kann, was von sehr großer Wichtigkeit ist, da jederzeit die steigende oder fallende Temperatur des in den Flaschen zu pasteurisierenden Bieres höher oder niedriger ist, als das die Flaschen umgebende Wasser. In einem Rohr, das zum Abfluß des warmen Wassers dient, ist ein Sicherheitsventil eingeschaltet, dessen Belastung leicht reguliert werden kann,

so daß es dem Druck der jederzeit vorhandenen Temperatur auf den Flaschen entspricht.

Rotfärbung von hellem Bier beim Pasteurisieren. Nach F. Schönfeld (Z. Brauw. 1905, 105) ist die Färbung heller Biere erheblicher bei offenen Flaschen und die Einwirkung von Sauerstoff ist von Bedeutung. Ausnahmsweise kann auch helles Bier in verschlossenen Flaschen bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einiger Tage eine Zufärbung erfahren. Die Ursache der Zufärbung ist in der Zusammensetzung des Bieres zu suchen und sind es Eiweißkörper (oxydatische Enzyme), welche die Verfärbung vermitteln. Von Bedeutung für die Zufärbung ist auch das Material der Flaschen. Je nach der Beschaffenheit des Glasmaterials kann an der Oberfläche des Glases sich Sauerstoff in großer Menge verdichten und dieser könnte die oxydatischen Enzyme bei geeigneter Temperatur und Zusammensetzung des Bieres zur Aktion bringen und die Verfärbung veranlassen. Andererseits kann an der Oberfläche des Glases Alkali vorhanden sein, welches auf die Bildung von Ausscheidungen beim Pasteurisieren einen nachteiligen Einfluß ausübt. Das Alkali übt eine oxydierende Wirkung aus und die Geschwindigkeit der Oxydation ist bei Verwendung von oxydationsfähigen Substanzen wie Tannin u. dgl. der Alkalimenge proportional. Wenn somit Flaschen viel freies Alkali abgeben, kann auch die Oxydation und damit auch im Zusammenhange die Verfärbung hoch sein, sobald die Bedingungen für die Bildung des roten Farbstoffes durch geeignete Zusammensetzung des Bieres gegeben sind. Statt des Alkali können auch andere Metalloxyde aus dem gefärbten Glase, etwa Mangan oder Chrom, als Sauerstoffüberträger wirken und die roten Chromogene im Biere hervorrufen. — Da gepulvertes Glas in dem fraglichen Biere keine verfärbende Wirkung hervorzubringen im stande war, so muß man annehmen, daß es sich um Oberflächenwirkungen des Glases, um katalytische Vorgänge handelt und daß durch diese unter Abgabe des an der Oberfläche verdichteten Sauerstoffes die Auflösung der oxydatischen Wirksamkeit eingeleitet wird.

Veränderungen des Bieres beim Pasteurisieren. Nach J. Sula (Österr. Brauerzg. 1905 Nr. 4) sollen Biere, die für Export zu pasteurisieren sind, aus kräftigen Würzen bereitet sein und zu ihrer Herstellung sollen nur feine, eiweißarme Mälze mit gleichmäßig entwickeltem Blattkeim und Wurzelkeimen, sowie ausgiebige, edle Hopfen verwendet werden. Die Hauptgärung darf nicht zu kalt geführt werden und muß man sorgfältigst darauf achten, daß sie gesund und frei von allen krankheitserregenden Keimen verläuft. Am besten eignet sich Reinhefe zur Vergärung von zu pasteurisierenden Exportbieren. Man muß einen Typus wählen, dessen Vergärungsgrad auf den Bottichen womöglich schon dem Endvergärungsgrade nahekommt und welcher hoch attenuiert. Das Bier muß lange, mindestens 4 bis 6 Monate, in guten Lagerkellern mit niedriger Temperatur, 0 bis $1^1/_2$ bis 2° R. lagern. — Das Bier wird bei verschiedenen Temperaturen pasteurisiert, doch läßt sich allgemein nicht sagen, bei welcher Temperatur ein Bier pasteurisiert werden soll,

denn diese Temperatur muß vorher durch einen praktischen Versuch ermittelt werden, wenn anders man ein tadelloses, den an ein richtig pasteurisiertes Bier gestellten Anforderungen entsprechendes Produkt erhalten will. Am häufigsten wird bei 50 bis 62,5° (40 bis 50° R.), seltener bei 70 bis 75° pasteurisiert. Je höher die Temperatur, verhältnismäßig desto kürzere Zeit kann pasteurisiert werden. So gibt Thausing an, daß es genügt, $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei 50° anzuwärmen, während Reinke und Bleisch $^1/_2$ Stunde bei 70° zu pasteurisieren empfehlen. — Wodurch die bekannte Geschmacksänderung des Bieres bewirkt wird, ist noch nicht festgestellt; jedenfalls entsteht dieselbe nur bei bestimmten Temperaturen; ferner ist Tatsache, daß bei dunklen Bieren der Pasteurisierungsgeschmack deutlicher hervortritt als bei lichten. Will man demnach diesem Beigeschmack vorbeugen, so muß man das Bier sorgfältig und methodisch zu dem Zwecke prüfen, um jenen Temperaturgrad festzustellen, bei welchem der Brotgeschmack auftritt. Hat man die geeignete Pasteurisierungstemperatur festgestellt, so wird man noch eine Probe auf die Haltbarkeit des fertigen Produktes vorzunehmen haben, indem man es längere Zeit hindurch bei einer Temperatur von 20 bis 25° beläßt. Erweist es sich als nicht genügend haltbar, dann bleibt nichts anderes übrig, als entweder die Pasteurisierungstemperatur ohne Rücksicht auf die Entstehung des Beigeschmackes zu erhöhen oder nach Vorschlag Fernbachs, das Bier bloß bis zur kritischen Temperatur zu erwärmen, damit es nicht den Brotgeschmack bekommt, und es nochmals, oder auch zweimal in Intervallen von je 24 Stunden zu pasteurisieren. Durch diese unterbrochene Pasteurisierung, analog der in der Bakteriologie bekannten unterbrochenen Sterilisation bei der Bereitung gewisser Nährsubstrate, erzielt man ein haltbares Bier ohne den Pasteurisierungsbeigeschmack. Jedes pasteurisierte Bier scheidet einen gewissen, wenn auch noch so geringen Bodensatz aus. Bei tadellosen pasteurisierten Bieren scheiden sich überaus feine, veränderte Glutinkörperchen aus, welche die toten Hefezellen einhüllen und sich in der Flasche in Form eines ganz schwachen Niederschlages zu Boden setzen. Die Menge des Bodensatzes ist von der Zusammensetzung des pasteurisierten Bieres abhängig. Hat das Bier eine abnormale chemische Zusammensetzung, dann scheiden sich nach der Pasteurisierung kleine Flöckchen von Eiweißkörpern oder auch ganze Häute aus. Auch bei plötzlicher Abkühlung des pasteurisierten Bieres erfolgt Ausscheidung der Eiweißkörper in Flöckchen und soll demnach das Bier beim Pasteurisieren nicht nur von Grad zu Grad, also allmählich erwärmt, sondern in ebensolcher Weise auch abgekühlt werden. — Die Ausscheidung von Eiweißsubstanzen in Flockenform kann auch durch eine infizierte Hauptgärung verursacht werden. Manche Organismen, namentlich Sarcina, produzieren in der Gärung eine größere Menge organischer Säuren, durch welche ein größerer Anteil der Eiweißkörper gelöst wird als im normalen Bier. Und gerade diese überschüssig aufgelösten Eiweißstoffe werden durch das Pasteurisieren in größerem Ausmaße in Flöckchen ausgeschieden. Wird außerdem das zur Pasteurisierung

dienende Wasserbad und somit auch der Inhalt der Flaschen ungleichmäßig angewärmt und sind die letzteren von ungleicher Stärke, so geschieht es nicht selten, daß die Organismen in einem solchen kranken Biere überhaupt nicht oder nur zum Teil abgetötet werden, worauf sich das Bier in einigen Flaschen trübt, während es in anderen klar bleibt und nur, wie erwähnt, ein größeres Quantum Eiweißkörper ausscheidet. — Noch ein anderer Umstand kann Ausscheidung der Eiweißsubstanzen in beträchtlicheren Flocken verschulden. Es sind dies schadhafte Korke, die zu viel Poren und Risse aufweisen. Empfehlenswert sind fabrikmäßig paraffinierte Korke. — Helle Bieren neigen mehr zur Ausscheidung der Eiweißkörper in Form von feinen Flöckchen als dunkle. — Beim Pasteurisieren des Bieres in großen Gefäßen, z. B. in Pasteurisiercylindern, muß man vermeiden, daß das Bier mit gewissen Metallen, und zwar Eisen, Zinn und Kupfer, in Berührung kommt, weil erwiesen ist, daß auch diese Veranlassung geben können zur Trübung des pasteurisierten Bieres. Kautschukteile bei derartigen Apparaten sind nicht zu empfehlen, da sie die Entstehung des Pasteurisierungsgeschmackes fördern. — Die Veränderung der Farbe des pasteurisierten Bieres ist allgemein bekannt, doch sind in der fachlichen Literatur nur sehr spärliche analytische Belege hierfür zu finden. Einige Biere bleiben pasteurisiert in der Farbe unverändert; andere wieder nehmen einen höheren Farbenton an, ohne daß sich dabei die Grundfarbe des Bieres wesentlich ändern würde. Der Unterschied in der Farbentiefe bei Bieren, die durch das Pasteurisieren nachdunkeln, schwankt in weiten Grenzen und kann + 0,01 cc $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung betragen, was allerdings ein verhältnismäßig seltener Fall ist. In der Regel kommen größere Unterschiede in der Bierfarbe vor und nach dem Pasteurisieren vor, und zwar von + 0,05 bis 0,5 cc $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung. Die höchste Zufärbung betrug + 0,7 cc $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung gegenüber der ursprünglichen Farbentiefe des Bieres.

Biertypen und Qualitätsbiere bespricht E. Prior (Z. Bierbr. 1905, 471). Für bayrische Biere verwendet man bekanntlich ein aus gut gewachsenem Grünmalz bereitetes, stark geröstetes, dunkles, für österreichische Biere ein in der Regel aus etwas kürzer gewachsenem Grünmalz hergestelltes, kaum oder schwach geröstetes Malz. Damit ist der Unterschied zwischen den typisch bayrischen und typisch österreichischen Bieren charakterisiert, aber auch gleichzeitig ausgedrückt, daß es andere Biertypen auf dieser Grundlage nicht geben kann, weil man entweder nur ein stark geröstetes oder ein nicht geröstetes oder ein Malz, welches zwischen beiden steht, also ein mittelröstiges Malz zu erzeugen in der Lage ist und weil alle anderen Malze nur Zwischenprodukte zwischen kräftig geröstetem bayrischen und mittel geröstetem Wiener einerseits oder zwischen dem letzteren und dem nicht oder schwach gerösteten böhmischen Malz andererseits sein können. Diese Zwischenmalze müssen sich aber naturgemäß einer der drei Malztypen nähern, ohne deren Eigenschaften voll und ganz zu erreichen. Solche Zwischen-

produkte werden vielfach bereitet und zur Bierfabrikation verwendet, sie liefern aber keine typischen charaktervollen Biere und wurden daher im Gegensatz zu den typisch charaktervollen Malzen, den bayrischen, Wiener und böhmischen Malzen, als charakterlose Malze und die daraus hergestellten Biere als charakterlose bezeichnet.

Dänische Temperenzbiere. Nach H. v. Medinger (Z. Bierbr. 1905, 507) müssen die sog. Temperenzbiere in Dänemark unter 2 Proz. Alkohol haben, um steuerfrei zu sein. Analysen solcher Biere ergaben:

Mörk Carlsberg Skattefri (dunkles, steuerfreies).

Extrakt	2,73
Extrakt entgeistet	3,63
Alkohol	1,92
Stammwürze	7,47
Scheinbarer Vergärungsgrad	63,46
Wirklicher Vergärungsgrad	51,40

Lys Carlsberg Skattefri (helles, steuerfreies).

Extrakt	1,71
Extrakt entgeistet	2,60
Alkohol	1,90
Stammwürze	6,40
Scheinbarer Vergärungsgrad	73,28
Wirklicher Vergärungsgrad	59,37

Aegte Kroneoel (echtes Kronenbier, obergärig).

Extrakt	7,51
Extrakt entgeistet	8,24
Alkohol	1,56
Stammwürze	11,36
Scheinbarer Vergärungsgrad	33,89
Wirklicher Vergärungsgrad	27,46

Export Dobbelt Oel (obergärig).

Extrakt	10,90
Extrakt entgeistet	11,62
Alkohol	1,53
Stammwürze	14,68
Scheinbarer Vergärungsgrad	25,75
Wirklicher Vergärungsgrad	20,84

Krone Pilsener (obergärig).

Extrakt	5,76
Extrakt entgeistet	6,46
Alkohol	1,51
Stammwürze	9,48
Scheinbarer Vergärungsgrad	39,24
Wirklicher Vergärungsgrad	31,85

Zuckergehalt der Biere. Schönfeld (Tagztg. 1905, 733) wendet sich gegen die Ansicht der Ärzte, daß den Diabetikern nur Pilsener Bier gestattet werden könne. Pilsener Bier enthält ebenfalls Zucker, wie folgende Analysen zeigen:

	Stammwürze Proz.	Wirklicher Extrakt Proz.	Alkoholgehalt (Gewichtsproz.)	Wirklicher Vergärungsgrad	Gesamtkohlenhydrate einschl. Zucker (ungefähr = 80 Proz. des Extraktes) Proz.	Zucker Proz.
Bier aus Brauerei A. in Pilsen	12,0	4,87	3,71	59,4	3,9	0,25
„ „ „ B. „ „	11,8	4,87	3,6	58,6	3,9	0,9
Norddeutsches Pilsener Bier I	11,1	4,5	3,4	59,2	3,6	0,25
„ „ „ II	12,3	4,3	4,12	65,1	3,4	0,33
„ „ „ III	12,0	5,9	3,16	50,8	4,7	1,25
„ „ „ IV	11,47	4,75	3,46	58,6	3,8	0,66
„ „ „ V	12,3	4,5	4,0	63,4	3,6	0,37
„ „ „ VI	13,85	5,65	4,2	59,2	4,5	—
„ „ „ VII	12,16	4,45	4,0	63,7	3,5	0,2
Dortmunder Bier	14,0	5,05	4,68	64,0	4,0	0
Pilsener Bier VIII	11,6	4,51	3,65	61,2	3,6	0
In der wissenschaftl. Station f. Brauerei in München ausgeführte Analysen von Bieren aus drei Pilsener Brauereien im Mittel	12,12	5,33	3,5	56,0	4,22	1,29

Berliner helle Biere haben folgende Zusammensetzung:

Nr.	Farbe (cc $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung)	Wirklicher Extrakt Proz.	Alkoholgehalt (Gewichtsproz.)	Stammwürze Proz. B.	Scheinbarer Vergärungsgrad	Wirklicher Vergärungsgrad	Gesamt-Kohlenhydrate einschließl. Zucker (ungefähr = 80 Proz. des Extraktes) Proz.	Zucker Proz.
1	10	5,59	3,31	12,01	66,7	53,9	4,4	1,5
2	10	4,92	3,70	12,09	72,7	58,8	3,92	0,5
3	8,1	4,86	3,58	11,81	72,9	59,0	3,84	0,5
4	6,6	3,86	3,86	11,37	81,6	66,1	3,04	0,2
5	7,5	4,83	4,24	13,00	77,7	62,9	3,8	0,1
6	6,5	4,49	3,77	11,81	76,3	61,7	3,6	0,6
7	14,2	5,09	3,66	12,18	72,2	58,4	4,0	0,5
8	9,1	4,46	3,94	12,09	77,7	62,9	3,6	0
9	8,2	5,42	3,19	11,62	65,5	53,0	4,3	1,2
10	10,5	4,91	3,15	11,05	68,5	55,4	3,9	—
11	8,65	4,54	3,97	12,23	77,9	63,0	3,6	0,8
12	11,9	5,50	3,04	11,41	64,0	51,7	4,4	1,4
13	8,85	6,23	3,60	13,16	65,2	52,6	4,96	0,7
14	11,6	5,63	3,72	12,81	69,5	56,2	4,48	0,9
15	—	5,35	3,59	12,3	69,9	56,5	4,28	0,7

Den geringsten Gehalt an Kohlenhydraten haben die einfachen obergärigen Biere; beim Grätzer wird man im Liter Bier etwa 22 bis 25 g Kohlenhydrate annehmen können; bei dem Berliner Weißbier, soweit es für die Flaschengärung ohne Wasserzusatz hergestellt ist, 30 bis 35 g; bei den hellen, meist nach Pilsener Art gebrauten Bieren in der Mehrzahl der Fälle 30 bis 40 g, teilweise weniger, teilweise aber auch mehr: 40 bis 50 g; bei den „echten“ Pilsener Bieren 38 bis 43 g; bei den Münchener Bieren und den nach Münchener Art gebrauten Bieren 45 bis 60 g; bei Bockbieren 60 bis 70 g; bei Porter 65 bis 70 g. — Handelt es sich für den Arzt, welcher dem zuckerkranken Patienten den Biergenuß, wenn auch in mäßigen Quantitäten, gestattet, bei der Auswahl der ihm als geeignet dafür erscheinenden Biere nur allein um den Gehalt an Zucker und Kohlenhydraten und nicht noch um andere Geschmack, Verdauung und Bekömmlichkeit in höchstem Grade mit beeinflussende Substanzen des Bieres, wie Bouquetstoffe, Säuren, Hopfenbitterstoffe u. s. w., so kommen in viel höherem Maße als Pilsener Bier vor allem Grätzer und Berliner Weißbier in Betracht, welche einen ganz erheblich geringeren Gehalt an Kohlenhydraten besitzen und, sobald es sich um gut ausgereifte und abgelagerte Flaschenbiere handelt, fast durchweg zuckerfrei sind. Auch sehr viele von den hellen Bieren sind ärmer an Kohlenhydraten als das Pilsener, die meisten ihm gleich, und es muß darum gegen die einseitige Bevorzugung des Pilsener Bieres Verwahrung eingelegt werden, dessen Gesamtkohlenhydratgehalt mit dem hellen Biere im allgemeinen übereinstimmt. Münchener (dunkle) Biere haben indes durchweg mehr Zucker und Gesamtkohlenhydrate als Pilsener.

Untersuchungsverfahren. Stickstoffbestimmung in der Gerste. A. Bau (W. Brauer. 1905, 777) schlägt vor 3,5 g Gerste zu verwenden, um die Berechnung zu vereinfachen.

Zur Extraktbestimmung der Gerste bereiten A. Reichard und G. Purucker (Z. Brauw. 1905, 677) aus schwach gedarrtem Grünmalz oder hellem, diastasereichem Darrmalz einen Malzauszug (1 T. Malz, 4 T. Wasser), indem sie die Maische 6 bis 8 Stunden unter öfterem Umrühren stehen lassen und dann blank filtrieren. Die bei 70° koagulierbaren Eiweißstoffe werden in einer Probe von 100 g des Auszugs bestimmt, indem man diese Menge auf die gewöhnliche Art wie bei der Malzanalyse maischt, nach dem Abkühlen wieder auf 100 g bringt und filtriert. Der Extraktgehalt des Malzauszugs vor dem Maischen beträgt 5 bis 6 Proz. Ball., nach dem Maischen etwas weniger; die Differenz rührt her von koaguliertem Eiweiß und ist von dem Extrakt, der in 100 g Malzauszug enthalten ist, abzuziehen. Für ein und dasselbe, zur Bereitung des Auszugs dienende Malz genügen vereinzelte Stichproben. Die Extraktbestimmungen sind pyknometrisch zu machen. — 25 g fein gemahlener Gerste werden mit 100 cc destill. Wasser in einem metallenen Maischbecher gemischt; von den zur Aufschließung von 25 g Gerste dienenden 100 g klaren Malzauszugs setzt man dieser Maische etwa 8 cc zu und läßt dann das ganze, nach gutem Mischen, 15 bis 16 Stunden

lang bei Zimmertemperatur stehen; der übrigbleibende Teil des Malzauszuges wird diese Zeit über im Eisschrank aufbewahrt. Danach wird die Gerstenmaische im Wasserbad 20 bis 25 Minuten lang verkleistert, auf 45° abgekühlt, mit etwa 10 cc des Malzauszugs versetzt, 1/2 Stunde lang bei 45° gemaischt und sodann 1/2 Stunde auf dem Sandbade unter Ersatz des verdampften Wassers durch siedend heißes gekocht. Sodann kühlt man auf 45 bis 50° ab, setzt den Rest des Malzauszugs zu und maischt von 45° auf 70°, in jeder Minute um 1 Grad steigend. Bei 70° wird eine Stunde gemaischt. Nach dem Abkühlen bringt man die Maische auf 400 g, filtriert und bestimmt das spezifische Gewicht pyknometrisch. Bei der Berechnung ist von dem gefundenen Gesamtextrakt der des Malzauszugs minus dem koagulierbaren Eiweiß in Abzug zu bringen. — Die Bestimmung der theoretischen Malzausbeute geschieht durch Stehenlassen des Malzschrotes mit Wasser über Nacht, u. U. mit etwas Chloroformzusatz; Abnehmen der diastatischen Flüssigkeit, Verzuckern, dann Kochen der Dickmaische, Abkühlen und Verzuckern mittels des zurückbehaltenen diastatischen Auszuges. Wenn hierbei nicht alle Stärke aus den Trebern verschwindet, so ist dies ein Fehler des Malzes und gehört zu dessen Charakteristik. Beachtenswert ist nachstehende vergleichende Zusammenstellung der beiden Jahrgänge 1903/04 und 1904/05 bezüglich Malzextrakte, Gerstenextrakt, Stärke- und Eiweißgehalt der

Proteingehalte in Proz.	8 bis 9	9,5 bis 10,5	10,55 bis 11,0	11,05 bis 11,5	11,55 bis 12,0	über 12
Anz. d. Proben: 1903/04 48 Proben	2	19	3	16	5	3
1904/05 41 Proben	1	14	10	9	6	1
Mittl. Malzextrakt: 1903/04 . .	77,9	76,9	76,4	76,8	75,9	75,5
1904/05 . .	77,3	75,6	74,7	74,4	73,8	74,6
Mittl. Gerstenextr.: 1903/04 . .	77,6	77,0	76,3	76,3	76,8	75,6
1904/05 . .	79,0	76,4	75,5	75,3	74,4	74,8
Stärkegehalt der Gerste: 1903/04	68,7	68,1	67,8	67,1	66,9	65,7
1904/05	71,2	68,6	66,7	66,8	67,7	66,3

Gersten. Der Extraktgehalt der Gersten fällt mit steigendem Proteingehalt und läuft mit dem Extraktgehalte der Malze im allgemeinen parallel. Die Proteingehalte der Gersten lassen lediglich einen Schluß zu auf die relativen Extraktmengen der Malze; die Extraktbestimmungen der Gersten geben außerdem noch die unter bestimmten Betriebsverhältnissen wirklich gewinnbare Malzextraktmenge an. — Die auf 100 g Gerstenextrakt gewinnbare Menge Malzextrakt fällt im allgemeinen mit steigendem Mälzungsschwande; auch die Sinkerzahl der Malze ließ einen gewissen Einfluß auf deren Ergiebigkeit an Extrakt erkennen und konnte als Maßstab für deren Auflösung dienen. Das Verhältnis von Gerstenextraktpreis zum Preise des gewonnenen Würzeextraktes wird für letzteren mit steigendem Mälzungsschwande schrittweise ungünstiger; hat man

dieses Verhältnis für jeden Mälzungsschwand festgesetzt, so kann es beim Gersteneinkauf Anhaltspunkte für die Vorausberechnung des Würzeextraktpreises bieten.

Malzanalyse. Nach T. Hajek (Anz. f. Brauer. 1905) gibt das allgemein übliche sog. Kongreß-Verfahren im Mittel 0,8 Proz. Extraktausbeute weniger als folgendes Verfahren: Die nach der üblichen Methode gewonnene verzuckerte Maische wurde 30 Minuten lang auf dem Asbestdrahtnetze unter Ersatz des verdampfenden Wassers und lebhaftem Rühren kräftig gekocht, hierauf auf 45° abgekühlt, mit 10 cc Malzauszug (Grünmalzauszug, 1 T. Malz, 2 T. Wasser) versetzt, innerhalb 25 Minuten auf 70° gesteigert und bei dieser Temperatur 20 Minuten gemaischt. Nach Ablauf dieser Zeit war keine Jodreaktion mehr zu sehen und es wurde wie gewöhnlich abgekühlt, auf 450 g aufgefüllt, filtriert und der Extrakt der Würze mittels des Pyknometers ermittelt. Die Treber wurden nun nochmals auf unverzuckerte Stärke geprüft, lieferten aber keine Jodreaktion, selbst wenn sie 30 Minuten lang mit Wasser gekocht wurden. Bei der Berechnung des Extraktes wurde der Extrakt der zugesetzten 10 cc Malzauszug berücksichtigt.

Eiweißgehalt vom Malz. E. Ehrich (Anz. f. Bierbr. 1905, 341) zeigt, daß der mittlere Eiweißgehalt des Extraktes allerdings mit dem Eiweißgehalt der Malztrockensubstanz steigt, aber der Unterschied in den Mittelwerten doch gering ist. Man wird sich schwerlich zu der Annahme entschließen können, daß diese geringfügigen Differenzen einen wesentlichen Einfluß auf die Güte des Bieres ausüben können. Daß eine Proportionalität zwischen dem Gesamteiweiß und dem löslichen Eiweiß nicht besteht, läßt sich erwarten, weil der Mälzungsprozeß einen sehr weitgehenden Einfluß auf die Löslichmachung der Eiweißstoffe ausübt. — Es ließ sich bei keinem der untersuchten Malze der geringe Gehalt an löslichem Eiweiß mit Sicherheit auf zu kurzes Gewächs zurückführen. Es scheint hier die verschiedene Beschaffenheit der Eiweißstoffe der Gerste eine Rolle zu spielen und vielleicht auch auf die Güte des Bieres einen Einfluß auszuüben. Ein Vergleich des Extraktgehaltes des Malzes und des löslichen Eiweißgehaltes zeigt, daß zwischen denselben Beziehungen nicht bestehen. Der Gehalt an löslichem Eiweiß ist bei allen Malzgruppen ziemlich derselbe, sowohl hinsichtlich der Mittelzahlen wie der Grenzzahlen.

Malzuntersuchungen bespricht Mohr (W. Brauer. 1905, 297). Auf dem V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin i. J. 1903 wurden einheitliche Bestimmungen, betreffend die Ausführung der Malzuntersuchungen getroffen, darunter auch die Bestimmung, daß die Extraktbestimmung pyknometrisch bei 17,5° zu erfolgen habe und daß als Grundlage zur Extraktberechnung die Ballingsche Tabelle zu dienen habe, an Stelle der auf dem Wiener Kongreß 1898 getroffenen Bestimmung, daß die Untersuchung der Würze bei 15° vorzunehmen sei und die K. Windischsche Zuckertabelle die maßgebende sein soll. Es hat aber eine ganze Reihe neuerer Arbeiten

gezeigt, daß die Ballingschen Zahlen nicht genau sind, und daß die 1,1 Proz. Extrakt, die man bei Benutzung der Ballingschen Tabellen weniger erhält als bei Benutzung der Windischschen Tabelle ganz einzig und allein auf die Unrichtigkeit der Ballingschen Tabelle zurückzuführen sind. Der Tabelle von Windisch liegen Zahlen zu Grunde, die durch eine sehr umfangreiche, unter Benutzung der zuverlässigsten Methoden ausgeführte Arbeit der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission in den Jahren 1893/94 ermittelt wurden und die wohl für lange Zeit, wenn nicht für immer, als grundlegend angesehen werden dürfen. — Nach Mohr würde die Ersetzung der Ballingschen Tabelle durch die Windischsche, bez. diejenige der Normal-Eichungs-Kommission an die Stelle von allseitig als ungenau anerkannten Zahlen solche setzen, die mit weitestgehender Genauigkeit ermittelt sind, so daß Änderungen für lange Zeit hinaus nicht wieder zu erwarten sind; da diese Tabellen bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°, ermittelt wurden, so empfiehlt es sich, die Temperatur von 15° als Normaltemperatur für pyknometrische Bestimmungen einzuführen, wodurch gleichzeitig erreicht wird, daß nur ein Wasserwert für Pyknometer ermittelt zu werden braucht, die sowohl für alkoholometrische wie für saccharometrische Zwecke dienen soll. Das Verlassen der Normaltemperatur von 17,5° ist die Vorbedingung für die Zulassung der Saccharometer zur Eichung, da Prozentaräometer nur bei 15° oder 20° eichfähig sind. Die Änderung der zur Zeit geltenden Bestimmung, daß Saccharometer nur bei 20° eichfähig sind, ist anzustreben, damit pyknometrische und aräometrische Bestimmung bei derselben Temperatur auszuführen sind. Mit einem geeichten Instrument ist dann in Zweifelsfällen eine sofortige Kontrolle einer pyknometrischen Bestimmung möglich. Da dann die Tabelle für die pyknometrische Bestimmung und diejenige, nach denen die Eichung der Saccharometer erfolgt, dieselbe ist, so fallen die Differenzen weg, welche sich zur Zeit bei einer Benutzung der Windischschen Tabelle im Laboratorium und des Ballingschen Saccharometer im Betriebe störend bemerkbar machen, da diese Differenzen ausschließlich auf die Unrichtigkeit der Ballingschen Tabelle zurückzuführen sind.

Malzanalyse. J. S. Ford und Guthrie (J. Brewing 1905, 326) empfehlen zur Wasserbestimmung das Trocknen im Wasserstoff-, Kohlensäure- oder Leuchtgasstrom. Die besten Ergebnisse erhielten sie, d. h. die höchsten Werte, beim Trocknen im Wasserstoffstrom bei 110° und Auffangen der entweichenden Wassergasdämpfe in Schwefelsäure. Beim Trocknen an der Luft bilden sich Oxydationsprodukte, die den Wasserverlust wieder verdecken und zu niedrige Ergebnisse veranlassen. Sie fanden auf diese Weise bei einem Malze 1,38 Proz. Wasser beim Trocknen im Luftstrom, dagegen 2,42 Proz. beim Trocknen im Wasserstoffstrom, einmal sogar 0,42 bez. 1,34 Proz. u. s. w. — Ausführlich wird dann die Extraktausbeute besprochen. — Nach W. Windisch (W. Brauer. 1905, 363) ist die vorgeschlagene Berechnung nicht richtig.

Bei Bestimmung der Asche und der Schwefelsäure in Würze und Bier empfiehlt W. Windisch (W. Brauer. 1905, 17) Zusatz einer Base vor der Veraschung. Der Verlust an Schwefel während des Glühens durch Reduktion ist größer, als man bisher angenommen hat. Er veraschte Würze und einige Biere teils mit, teils ohne Zusatz von Soda und bestimmte in der Asche die Schwefelsäure. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	Mit Zusatz von Soda verascht	Ohne Soda verascht	Nach Wolffs Aschenanalyse
	Prozent SO_3 in der Asche		
Aus Gipswasser hergestellte Würze	40	21,3	—
Berliner Bier	17,34	1,95	—
Münchener Bier	18,73	1,76	1,68
Pilsener Bier	16,13	3,25	—
Mittel aus 7 Sorten	—	—	1,36

Die Zahlen für den Gehalt der Bierasche an Schwefelsäure, wie sie bislang in den Lehrbüchern angegeben werden, sind nicht richtig.

Bieruntersuchungen. Von den zahlreichen Untersuchungsergebnissen aus dem analytischen Laboratorium der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, welche H. Keil (W. Brauer. 1905, 228, 364 u. 770) mitteilt, mögen folgende angegeben werden:

Die proz. Zusammensetzung dieser endvergorenen Biere war folgende:

Laufende Nr.		Saccharometeranzeige	Extrakt	Alkohol	Stammwürze	Vergärungsgrad scheinbar	Vergärungsgrad wirklich
1	hell	3,85	5,05	2,55	10,14	62,0	50,2
2	„	2,99	4,19	2,58	9,27	67,8	54,8
3	„	3,67	5,24	3,33	11,71	68,7	55,3
4	„	3,11	4,79	3,68	11,92	73,9	59,8
5	„	3,35	5,16	3,97	12,82	73,9	60,0
6	„	2,72	4,25	3,26	10,52	74,1	59,4
7	„	2,61	4,12	3,31	10,58	75,3	61,0
8	„	2,75	4,37	3,53	11,24	75,5	61,1
9	„	2,45	4,26	4,03	12,09	79,7	64,8
10	dunkel	4,62	6,22	3,39	12,77	63,8	51,3
11	„	4,85	6,58	3,69	13,68	64,6	51,9
12	„	3,12	4,85	3,71	12,04	74,1	59,7
13	„	2,65	4,44	3,89	11,98	77,9	62,9

Von diesen endvergorenen Proben haben die ersten drei hellen Biere und die beiden dunklen Biere 10 und 11 einen niedrigen, alle übrigen Proben einen mehr oder weniger hohen Endvergärungsgrad. Nur von der hellen, unter 2 angegebenen Probe wurden nähere Angaben über Malzbereitung und Sudverfahren gemacht. Die Probe ist insofern vielleicht die interessanteste, weil sie von allen das am schwächsten eingebraute Bier darstellt. Vogtländer Gerste wurde im ganzen 72 Stunden in Wasser von etwa 10° (8° R.) geweicht bei täglich zweimaligem Wasser-

wechsel (früh und abends), am ersten und zweiten Tage je 2 Stunden, am dritten Tage 3 Stunden ohne Wasser stehen gelassen, und zwar früh und abends je 1 bez. am dritten Tage je $1^1/_2$ Stunde. Die Haufenführung war die übliche und dauerte 9 Tage. Am ersten Tage wurde ausweichen gelassen und am Abend gearbeitet, am zweiten bis vierten Tage je zweimal, am fünften bis achten Tage je einmal gearbeitet. Die Temperatur stieg bei den Junghaufen nicht über 16°, bei den Althaufen nicht über 20 bis 21°. Am neunten Tage abends wurden dann die Haufen direkt auf die Darre (Topfsche Darre) 30 bis 35 cm hoch aufgetragen. Hier blieb das Grünmalz bis zum anderen Morgen bei starkem Luftdurchzug liegen und dann erst wurde angefeuert. Um die Temperatur von 44° zu erreichen, waren etwa 3 Stunden notwendig, dann wurde allmählich hochgefeuert bis auf 82°. Die Temperaturgrade 77° bis 82° wurden etwa 3 Stunden gehalten und in der letzten Stunde die Züge halb geschlossen. Gewendet wurde auf der oberen Horde alle Stunden, auf der unteren Horde nach je $1^1/_2$ Stunden. Die ganze Darrarbeit dauerte 24 Stunden. Das erhaltene Malz gab bei einem Wassergehalt von 3,15 Proz. und einem Farbtypus von 36, tiefgelben Bieren entsprechend, einen Extraktgehalt von 74,3 Proz. im Grobschrot. Die Blattkeimlänge betrug etwa 30 Proz. $^1/_2$ bis $^2/_3$ und 70 Proz. $^3/_4$ der Kornlänge. Mit 3 Proz. ganzglasigen und 6 Proz. halbglasigen Körnern konnte die Auflösung und Qualität des Malzes als befriedigend bezeichnet werden. — Eingemaischt wurde bei 52°, nach genügendem Durchmaischen sofort eine Dickmaische zur Pfanne gelassen und auf 70 bis 71° erhitzt. Nach eingetretener Verzuckerung wurde schnell zum Kochen erhitzt und etwa 25 Minuten gekocht, dann in den Bottich zurückgepumpt und die ganze Maische bei 70 bis 71° 8 bis 10 Minuten stehen gelassen, bis eine vollständige Verzuckerung stattgefunden hatte. Dann wurde die zweite Dickmaische gezogen, schnell hochgefeuert, etwa 20 Minuten gekocht und mit dieser Maische im Bottich bei 77° abgemaischt. Nach 30 Minuten Ruhe wurde in etwa $1^1/_2$ Stunden abgeläutert und die Würze mit Hopfen gekocht; es wurden auf 18 Ctr. Schüttung 12 k Hopfen in 3 Portionen zugegeben. Die Würze wurde mit Frohberghefe ($^1/_2$ *l* dickbreiige Hefe auf 1 hl Würze) bei 7° angestellt, bis auf 9° steigen lassen, dann langsam auf 5° heruntergekühlt und am neunten Tage mit 3,2 Proz. Bllg. geschlaucht. Nach sechswöchiger Lagerzeit und dreiwöchentlicher Spunddauer ohne Stoßenlassen und Spänestopfen bei einer Lagerkellertemperatur von etwa 3° wurde das Bier ausgestoßen. — Es war ein voll und angenehm bitterschmeckendes, gelbes Lagerbier von gutem Kohlensäuregehalt und ausgezeichneter Schaumhaltigkeit und hielt sich bei Zimmertemperatur 3 Wochen, ohne Bodensatz abzusetzen. — Ein recht gutes Bier stellte auch die unter Nr. 3 angeführte Probe vor. Kohlensäuregehalt und Schaumhaltigkeit waren gut, der Geschmack voll und rein. Die Haltbarkeit war eine ausgezeichnete. Selbstverständlich war sowohl bei Nr. 2 wie bei Nr. 3 die Gärung rein, was bei Nr. 1 nicht der Fall war. Letztere Probe hielt sich denn auch trotz der erreichten End-

vergärung nur mäßig. — Von den endvergorenen Bieren ist noch die unter Nr. 9 angegebene Probe erwähnenswert. Es war ein für den Export bestimmtes, pasteurisiertes Bier, das sowohl im Geschmack, Kohlensäuregehalt und Schaumhaltigkeit wie in seiner Haltbarkeit als gut bezeichnet werden konnte. Bei pasteurisierten, für den überseeischen Export bestimmten Bieren ist bekanntlich eine hohe Endvergärung besonders erwünscht. — Die Differenz zwischen dem Vergärungsgrade und dem Endvergärungsgrade war im großen und ganzen eine geringe und nur bei vereinzelten Proben eine erhebliche; sie lag bei den hellen Bieren zwischen 1,2 Proz. und 22,0 Proz. und bei den dunklen Bieren zwischen 2,2 Proz. und 9,0 Proz. Ein dunkles, nach dem Springmaischprinzip gebrautes Bier hatte bei gutem Kohlensäuregehalt und vorzüglicher Schaumhaltigkeit einen vollen, kräftig röstigen Geschmack. Die Haltbarkeit war noch gut, obwohl die eingesandte Probe nicht ganz frei von Infektion durch wilde Hefen war. Der Analysenbefund ergab folgende Zahlen:

Saccharometeranzeige beim Ausstoß	7,47 Proz.
Saccharometeranzeige, endvergoren	7,00
Extrakt	9,29
Alkohol	4,00
Berechnete Stammwürze	16,83
Wirklicher Vergärungsgrad	44,8
Scheinbarer Vergärungsgrad	55,6
Scheinbarer Endvergärungsgrad	58,6

Drei westafrikanische Biere, die aus der Hand eines deutschen Braumeisters hervorgegangen waren, waren pasteurisiert, blank und fast ohne Bodensatz; sie hatten die lange Reise gut überstanden. Kohlensäuregehalt und Schaumhaltigkeit waren gut, der Geschmack bei den beiden helleren Bieren voll, kräftig bitter und schwach rauchig, bei den dunkleren voll, milder und nicht rauchig; sie waren sämtlich ziemlich stark gehopft und zeigten nur gelinden Pasteurisiergeschmack. Die Zusammensetzung war bei allen drei Proben normal, d. h. sie waren ohne Rohfrucht bez. Surrogate hergestellt. Konservierungsmittel konnten nicht nachgewiesen werden.

	I leichtgelb	II hellgelb	III goldgelb
Saccharometeranzeige	5,91 Proz.	3,69 Proz.	4,31 Proz.
Extrakt	7,57 "	5,47 "	6,19 "
Alkohol	3,62 "	3,82 "	4,01 "
Säure	0,109 "	0,098 "	0,075 "
Asche	0,240 "	0,156 "	0,200 "
Stickstoff	0,116 "	0,066 "	0,073 "
Protein	0,725 "	0,412 "	0,456 "
Kohlenhydrate	6,50 "	4,80 "	5,46 "
Berechnete Stammwürze	14,49 "	12,83 "	13,88 "
Scheinbarer Vergärungsgrad	59,2 "	71,2 "	69,0 "
Wirklicher Vergärungsgrad	47,8 "	57,4 "	55,5 "
Endvergoren bis	4,0 "	2,9 "	4,0 "

Ein in Norddeutschland nach Pilsener Art gebrautes Bier war rein gelb, kohlensäurereich und gut schaumhaltend, die Haltbarkeit war sehr gut, der Geruch rein und der Geschmack gut und voll, mit schönem Hopfenaroma nach Pilsener Charakter. Das Bier konnte dem echten Pilsener Bier an die Seite gestellt werden, war dem letzteren sogar in mancher Beziehung, z. B. Glanz und Haltbarkeit, überlegen. Im folgenden sind die Analysenresultate nebeneinandergestellt; I ist die Analyse des Versuchsbieres, II die des echten „Pilsener Urquell".

	I	II
	Proz.	Proz.
Saccharometeranzeige beim Ausstoß	3,12	3,68
Saccharometeranzeige, endvergoren	endvergoren	3,20
Extrakt	4,95	5,26
Alkohol	4,04	3,39
Stickstoff	0,066	0,062
Protein	0,409	0,387
Kohlenhydrate	4,22	4,60
Gesamtsäure	0,075	0,085
Asche	0,240	0,190
Berechnete Stammwürze	12,78	11,92
Wirklicher Vergärungsgrad	61,3	55,9
Scheinbarer Endvergärungsgrad	75,6	73,3

Das Ergebnis wäre vielleicht noch schlagender gewesen, wenn der Einsender sich dazu verstanden hätte, sein Bier rund 1 Proz. schwächer einzubrauen.

Eine Brauerei wollte ein dem Dortmunder gleiches Bier brauen. Wenn auch die Probe ein gutes, etwas kräftig bitteres Lagerbier darstellte, welches ebenfalls nur aus Malz, Hopfen und Wasser mittels Hefe hergestellt war, so fehlte ihm doch der den Dortmunder Bieren eigentümliche weinige, aber doch malzige Geschmack, den man eben nur vermöge einer hohen Stammwürze erreichen kann. Im folgenden sind die proz. Zusammensetzungen der eingesandten Probe und einiger Dortmunder Biere nebeneinandergestellt:

	Probebiere	Dortmunder Biere		
Saccharometeranzeige	3,23	3,77	4,37	4,75
Extrakt	4,80	5,57	6,44	6,93
Alkohol	3,42	3,52	4,31	4,50
Stammwürze	11,45	12,38	14,67	15,48
Scheinbare Vergärung	71,8	69,6	70,3	69,3
Wirkliche Vergärung	58,1	56,3	56,8	55,9
Endvergärung	erreicht	—	—	—

Statistik.

Bierbrauerei im Brausteuergebiet vom 1. April 1904 bis 31. März 1905:

Direktivbezirke / Betriebe	Im Rechnungsjahre 1904 im Betrieb gewesene Brauereien	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen in den Bierbrauereien (hk = 100 k): Getreide: Geschrot. Gerstenmalz	Getreide: Geschrot. Weizenmalz	Getreide: Sonstiges Getreide	Malzersatzstoffe: Reis	Malzersatzstoffe: Zucker aller Art	Malzersatzstoffe: Sirup aller Art	Malzersatzstoffe: Sonstige Malzersatzstoffe	Biererzeugung in hl: obergäriges Bier	Biererzeugung in hl: untergäriges Bier
Ostpreußen	148	212 015	480	106	4 636	2 449	690	1 105	263 952	886 886
Westpreußen	90	132 917	219	—	2 764	1 330	163	402	112 901	641 013
Brandenburg	540	1 173 415	141 945	124	2 270	19 385	1292	2 296	2 185 826	4 995 119
Pommern	177	135 570	690	—	7 778	727	69	479	72 668	752 900
Posen	128	95 936	8 257	—	1 006	371	9	795	175 297	445 233
Schlesien	589	581 823	323	—	1 439	1 178	14	3 607	801 146	2 643 419
Prov. Sachsen	413	423 246	3 695	1815	1 619	2 383	55	1 228	320 763	2 215 449
Schleswig-Holstein	391	264 074	94	—	2 677	2 018	74	577	202 636	1 440 100
Hannover	301	297 798	2 090	—	11 868	5 806	38	1 393	182 946	1 654 011
Westfalen	711	716 769	129	—	5 956	704	—	114	76 148	3 708 555
Hessen-Nassau	185	430 252	65	—	3 071	236	—	25	5 587	2 262 988
Rheinland	684	1 012 654	14	619	21 791	3 831	1	628	853 444	4 910 015
Hohenzollern	160	28 283	—	—	827	1	—	0	3 509	139 495
Preußen	4517	5 504 752	158 001	2664	67 702	40 419	2405	12 649	5 256 823	26 694 683
Sachsen	581	780 274	308	440	347	1 858	3	3 721	707 230	4 234 554
Hessen	121	309 851	—	—	1 011	1	—	3	—	1 646 421
Mecklenburg	206	76 200	40	—	374	676	6	211	87 178	408 845
Thüringen	553	491 478	102	—	794	395	—	358	125 004	2 523 589
Oldenburg	61	36 295	—	—	5	49	0	19	25 107	184 004
Braunschweig	57	108 963	292	—	42	250	0	214	25 844	598 070
Anhalt	55	88 018	135	—	38	452	8	332	56 012	441 819
Lübeck	19	18 225	18	—	—	99	—	99	30 455	85 467
Bremen	13	63 985	—	—	436	1 597	—	164	15 016	334 876
Hamburg	21	115 491	101	—	2 193	1 929	23	1 118	117 006	588 958
Bierbrauer. überhaupt	6204	7 593 532	158 997	3104	72 942	47 725	2445	18 888	6 445 675	37 741 286

Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergebiet.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen: Getreide: im ganzen	Getreide: Hierunter geschrotetes Gerstenmalz	Malzersatzstoffe: im ganzen	Malzersatzstoffe: Hierunter: Reis	Hierunter: Zucker aller Art	Hierunter: Sirup aller Art	Menge des gewonnenen Bieres: obergäriges	Menge des gewonnenen Bieres: untergäriges	Unter 100 hl der erzeugten Biermenge waren obergäriges Bier	Unter 100 hl der erzeugten Biermenge waren untergäriges Bier	Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet: Getreide und Reis	Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet: Malzersatzstoffe
	hk	hk	hk	hk	hk	hk	hl	hl	hl	hl	k	k
1885	4 875 006	4 733 616	30 450	6 547	16 175	2319	8 081 157	16 209 532	33	67	20,09	0,10
1890	6 306 244	6 127 897	93 653	32 592	46 654	2077	8 327 202	23 943 050	26	74	19,64	0,19
1895	7 029 267	6 824 308	119 382	75 782	28 551	1757	7 884 114	29 841 501	21	79	18,83	0,12
1896	7 118 439	6 914 923	121 055	75 957	29 576	1558	7 544 730	30 803 611	20	80	18,76	0,12
1897	7 590 880	7 380 322	142 067	93 669	31 732	1474	7 777 049	33 654 123	19	81	18,55	0,12
1898	7 644 366	7 444 983	157 596	102 254	36 720	1606	7 566 770	34 698 630	18	82	18,33	0,13
1899	7 810 734	7 619 275	157 663	98 090	42 123	1515	7 280 851	[1] 35 925 271	17	83	18,30	0,14
1900	8 007 273	7 811 851	149 809	89 573	42 112	2009	7 428 980	37 300 826	17	83	18,10	0,13
1901	7 964 681	7 782 839	149 620	87 371	42 571	3013	7 322 999	37 712 996	16	84	17,88	0,14
1902	7 458 086	7 297 168	134 435	76 139	39 492	2842	6 467 529	35 754 964	15	85	17,84	0,14
1903	7 711 694	7 551 471	136 646	75 376	36 976	3472	6 273 489	37 087 105	14	86	17,96	0,14
1904	7 755 633	7 593 532	142 000	72 942	47 725	2445	6 445 675	37 741 286	15	85	17,72	0,16

1) Die von den bremischen Exportbrauereien versteuerte Biermenge ist hierunter nicht enthalten.

Vergleichende Zusammenstellung der Gesamt-Einnahmen vom Bier in den deutschen Steuergebieten.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Steuergebiete						Auf den Kopf der Bevölkerung kommen an Bierabgaben				
	Brausteuergebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsaß-Lothringen	zusammen	im Brausteuergebiet	in Bayern	in Württemberg	in Baden	in Elsaß-Lothringen
	1000 Mark						Mark				
1885	22 098,1	30 082,2	7021,2	4116,3	1561,5	64 879,3	0,62	5,56	3,52	2,57	1,00
1890	30 239,7	30 893,2	8653,0	5527,1	2308,9	77 616,9	0,79	5,54	4,25	3,38	1,44
1895	34 633,4	33 794,3	9179,9	6240,6	3193,3	87 041,5	0,85	5,85	4,41	3,63	1,95
1896	35 376,5	34 008,1	8863,8	7170,7	3059,5	88 478,6	0,85	5,81	4,24	4,14	1,86
1897	37 392,6	35 629,9	9350,5	6521,9	3145,3	92 040,2	0,89	6,01	4,42	3,71	1,89
1898	37 929,1	36 136,1	9109,1	7753,2	3437,8	94 365,3	0,89	6,02	4,26	4,35	2,04
1899	39 009,4	36 023,8	9111,7	8211,8	3584 3	95 941,0	0,90	5,93	4,23	4,56	2,12
1900	40 273,6	36 088,2	8467,1	8030,0	3548,2	96 407,1	0,91	5,87	3,91	4,33	2,07
1901	40 414,0	35 905,6	8690,1	7676,4	3584,0	96 270,1	0,90	5,77	3,98	4,07	2,07
1902	38 008,0	34 520,8	8733,0	7812,6	3637,3	92 711,7	0,83	5,47	3,95	4,08	2,08
1903	39 033,9	33 854,0	8571,0	7648,2	3878,0	92 985,1	0,84	5,29	3,84	3,94	2,20
1904	39 193,4	34 496,8	8192,9	7660,5	4053,7	93 597,3	0,83	5,33	.3,64	3,89	2,28

Bierverbrauch in den deutschen Steuergebieten und im Zollgebiet.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Biergewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Mutmaßlicher Verbrauch überhaupt	Mutmaßlicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
			Brausteuergebiet.		
1885	24 291	1102	914	24 479	69,0
1890	32 279	1868	378	33 769	87,8
1895	37 733	2362	375	39 720	97,1
1896	38 356	2404	350	40 410	97,4
1897	41 436	2476	339	43 573	103,3
1898	42 269	2512	322	44 459	103,8
1899	43 209	2654	358	45 505	104,4
1900	44 734	2585	372	46 947	106,0
1901	45 041	2451	400	47 092	104,8
1902	42 226	2340	374	44 192	96,7
1903	43 364	2435	424	45 375	97,7
1904	44 190	2340	408	46 122	97,9
			Bayern.		
1885	12 665	40	1381	11 324	209,1
1890	14 427	52	2147	12 332	221,2
1895	16 034	59	2472	13 621	235,8
1896	16 206	61	2543	13 724	234,3
1897	16 982	62	2583	14 461	243,5
1898	17 455	69	2646	14 878	247,6
1899	17 739	71	2768	15 042	247,5
1900	17 944	72	2882	15 134	246,1
1901	17 818	68	2646	15 240	244,8
1902	17 361	68	2613	14 816	234,6
1903	17 360	69	2588	14 865	232,2
1904	17 779	76	2640	15 215	235,2
			Württemberg.		
1885	2 879	49	58	2 870	143,8
1890	3 508	78	64	3 522	173,0
1895	3 885	106	62	3 929	188,9
1896	3 795	101	67	3 829	183,1
1897	4 100	101	79	4 122	194,8
1898	4 069	104	90	4 083	191,2
1899	4 128	111	100	4 139	192,2
1900	3 877	108	100	3 885	179,6
1901	4 013	112	99	4 026	184,2
1902	3 792	116	98	3 810	172,4
1903	3 752	120	100	3 772	168,9
1904	3 701	110	110	3 701	164,3

Rechnungs-jahre: 1. April bis 31. März	Bier-gewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Mutmaßlicher Verbrauch überhaupt	Mutmaßlicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
Baden.					
1885	1 244	111	88	1 267	79,2
1890	1 679	175	166	1 688	103,9
1895	1 914	185	199	1 900	110,5
1896	2 192	211	217	2 186	126,1
1897	2 741	209	226	2 724	154,8
1898	2 947	229	252	2 924	164,2
1899	3 095	244	248	3 091	171,6
1900	2 974	253	239	2 988	161,2
1901	2 964	246	224	2 986	158,4
1902	2 967	260	239	2 988	156,1
1903	3 045	266	257	3 054	157,2
1904	3 082	272	276	3 078	156,2
Elsaß-Lothringen.					
1885	691	176	167	700	44,7
1890	837	264	80	1 021	63,7
1895	997	325	30	1 292	78,8
1896	937	319	24	1 232	74,8
1897	964	330	27	1 267	76,0
1898	1 058	357	30	1 385	82,3
1899	1 128	352	30	1 450	85,7
1900	1 106	347	28	1 425	83,1
1901	1 117	338	22	1 433	82,7
1902	1 148	328	16	1 460	83,4
1903	1 222	351	17	1 556	88,1
1904	1 278	370	16	1 632	91,7
Deutsches Zollgebiet. (Einschl. Luxemburg.)					
1885	41 857	111	1249	40 719	88,0
1890	52 830	229	626	52 433	105,9
1895	60 695	547	647	60 595	115,8
1896	61 621	561	664	61 518	116,0
1897	66 378	576	648	66 306	123,0
1898	67 968	568	625	67 911	124,2
1899	69 500	631	682	69 449	125,0
1900	70 857	564	802	70 619	125,1
1901	71 157	598	760	70 995	124,1
1902	67 699	581	794	67 486	116,0
1903	68 976	693	819	68 850	116,6
1904	70 241	604	864	69 981	117,0

Bierbrauerei in Österreich. Die gesamte Produktion in den im Reichsrate vertretenen Königreichen und Ländern betrug hl:

	1903/1904	1902/1903	1901/1902
Böhmen	9 098 746	8 750 049	9 157 777
Niederösterreich	3 636 697	3 586 551	3 589 373
Mähren	2 027 479	1 938 449	1 995 504
Galizien	1 183 223	1 100 706	1 117 319
Oberösterreich	1 089 518	1 159 682	1 088 071
Steiermark	941 746	945 409	918 316
Tirol	467 130	447 949	436 098
Schlesien	450 398	407 407	430 995
Salzburg	415 028	396 890	396 943
Kärnten	231 069	237 338	234 619
Bukowina	127 208	121 522	122 127
Krain	87 036	60 640	77 830
Küstenland	65 620	74 278	62 745
	19 820 898	19 226 960	19 627 717

Die Einnahmen aus der Biersteuer betrugen:

1901/1902	74 645 651 Kronen
1902/1903	73 341 144 "
1903/1904	75 674 451 "
1904/1905	73 022 628 "

Die Ausfuhr von Bier betrug:

1894/1895	495 520 hl
1895/1896	570 221
1896/1897	571 148
1897/1898	548 698
1898/1899	594 164
1899/1900	687 921
1900/1901	717 860
1901/1902	978 499
1902/1903	1 030 049
1903/1904	1 118 483

Biererzeugung in Frankreich betrug:

	Hektolitergrade (degrès-hectolitres)	
1901	53 788 000	etwa 13 447 000 hl
1902	52 084 000	" 13 021 000
1903	54 784 000	" 13 696 000
1904	57 072 000	" 14 268 000
1905	53 536 000	" 13 384 000

Bierbrauerei in Großbritannien und Irland:

	1905 Barrels	1904 Barrels	1903 Barrels
England und Wales	28 885 738	29 725 668	30 258 003
Schottland	1 771 341	1 824 558	1 887 804
Irland	3 196 569	3 261 718	3 392 178
Zusammen	33 853 648	34 811 944	35 537 985

Auf Hektoliter umgerechnet (1 Barrel = 163,5 *l*) belief sich im Jahre 1905 die gesamte Biererzeugung des Vereinigten Königreichs auf 55 350 714 hl, wovon

zur Ausfuhr 985 895 hl und zum einheimischen Verbrauch 54 364 819 hl bestimmt waren. — Im letzten Jahrfünft betrug in Großbritannien und Irland

	die Gesamterzeugung	davon waren bestimmt zur Ausfuhr	davon waren bestimmt zum einheimischen Verbrauch
1901 . .	59 088 329 hl	1 031 435 hl	58 056 894 hl
1902 . .	58 618 934	995 857	57 623 077
1903 . .	58 104 605	963 448	57 141 157
1904 . .	56 917 528	960 168	55 957 360
1905 . .	55 350 714	985 895	54 364 819

Spiritus.

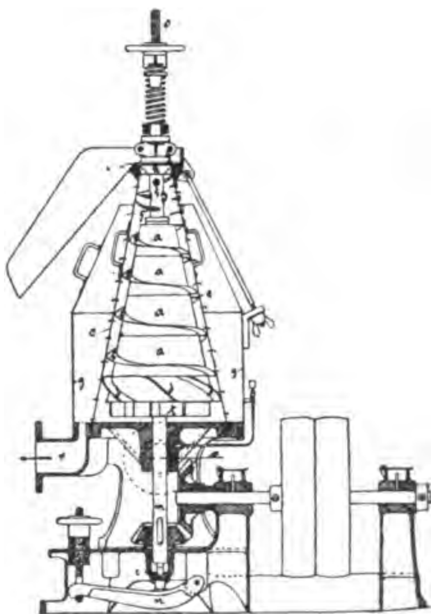
Verfahren, Zuckerlösungen leicht vergärbar zu machen, welche aus gerbstoffhaltigen Hölzern oder anderem, cellulosehaltigem Material gewonnen sind, nach A. Classen (D. R. P. Nr. 161 644). Die Invertierung von cellulosehaltigem Material ist praktisch bislang nur bei Anwendung von Tannenholz durchgeführt worden. Dieses Holz liefert bei Anwendung des Verfahrens (J. 1902, 303) Zuckerlösungen, welche so rasch vergären wie Lösungen von reinem Traubenzucker. Wendet man dagegen diese Verfahren zur Invertierung von Hölzern an, welche größere oder kleinere Mengen von Gerbsäure enthalten (Eichen, Kastanien, Pappeln, Buchen, Birken u. s. w.), so erhält man Lösungen, welche, je nach der Natur des Holzes, nur einen geringen Grad von Vergärbarkeit aufweisen. — Es wurde nun gefunden, daß die Ursache des Unterschiedes zwischen der Vergärbarkeit von Zuckerlösungen aus gerbstoffhaltigen Hölzern und Zuckerlösungen aus Tannenholz darin zu suchen ist, daß die durch Umwandlung der Gerbsäure gebildete Gallussäure die Vergärung der Zuckerlösungen schädlich beeinflußt, so daß also, trotzdem durch Spaltung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker die Zuckermenge an und für sich vermehrt wird, eine geringere Ausbeute an Alkohol sich ergibt. — Die Anwesenheit der Gallussäure gibt sich in den erhaltenen Zuckerlösungen dadurch zu erkennen, daß die Lösungen auf Zusatz eines Eisenoxydsalzes mehr oder weniger intensiv blau gefärbt werden. Wenn nun die vorhandene Gallussäure aus der Zuckerlösung entfernt wird, so verläuft die Vergärung normal. Die Entfernung der Gallussäure geschieht am zweckmäßigsten dadurch, daß man sie als unlösliche Verbindung, am besten in Verbindung mit einem Metall, ausfällt. — Wendet man hierzu Eisen an und versetzt die saure Lösung mit einem Eisenoxydsatz (z. B. Eisenoxydsulfat), so wird nach Neutralisation der Säure durch Calciumcarbonat das gallussaure Eisen nur zum geringsten Teil abgeschieden. Man verfährt zur Abscheidung der Gallussäure in der Art, daß man nach Hinzufügen der Metallsalzlösung die freie Säure mit Calciumcarbonat neutralisiert und dann nach und nach Calciumhydroxyd in gepulvertem oder geschlämmtem Zustande hinzufügt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert. Der entstandene Niederschlag enthält neben Calciumsulfat und gallussaurem

Eisen auch Eisenhydroxyd; derselbe kann infolge des Gehaltes an letzterem zur Verarbeitung weiterer gallussäurehaltiger Lösungen Verwendung finden. Die erhaltene Lösung wird vor der Vergärung mit Schwefelsäure schwach angesäuert.

Verfahren zur Herstellung aufgelöster Stärke für Brauerei-, Destillations- und andere Zwecke unter Behandlung des zu verwendenden Getreides mit Wasser in der Wärme und unter Druck von F. B. Aspinall (D. R. P. Nr. 164 796) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks vollständiger Auflösung der Stärke im Wasser das Getreide in unveränderter Form, also mit den Schalen, in dünnen Schichten mit nur so viel Wasser behandelt wird, als zum Verhindern der Karamelbildung und des Anbrennens erforderlich ist.

Apparat zum Entschalen von Maische und anderen breiigen Massen mit einem innerhalb eines feststehenden Kegelsiebes unter Belassung eines geringen Zwischenraumes angeordneten drehbaren, schraubenförmige Leisten tragenden Konus, von P. Horstmann (D. R. P. Nr. 156 086), ist dadurch gekennzeichnet, daß der Boden des Konus mit einem Flügelrad *t* (Fig. 18) und über diesem mit schräg ansteigenden, parallel zueinander laufenden Leisten *d* versehen ist, so daß die unten eintretende Masse gehoben und ausgeschleudert wird, ehe sie zu den in bekannter Weise angeordneten und wirkenden Leisten *b* gelangt.

Fig. 18.



Verfahren, Bierhefe für die Zwecke ihrer Verwendung als Nährstoff für die Züchtung der Hefe in der Brennerei in abgetötetem Zustand haltbar zu machen, von W. Kues (D. R. P. Nr. 158 655). Die in den Brauereien abfallende Bierhefe hat als billiges Nährmittel für die Züchtung von Hefe für den Betrieb der Brennereien sich bewährt. Ihrer Verwendung zu diesem Zwecke steht jedoch die Zersetzlichkeit hinderlich im Wege, wenn sie in die Verbrauchsstätte, insbesondere zur warmen Jahreszeit, von weither bezogen werden soll, oder wenn man wünscht, einen Vorrat davon aufzustapeln. Das vorliegende Verfahren bezweckt, die Abfallbierhefe auf eine billige

Art dadurch haltbar zu machen, daß sie im gepreßten Zustande mit einer ausreichenden Menge (etwa 20 bis 30 Proz.) eines sauren Phosphates (am besten Doppelsuperphosphat) in einer geeigneten Vorrichtung innig verknetet, dann bei gelinder Wärme (etwa 40 bis 45°) getrocknet, abgetötet und schließlich zu einem Pulver zerkleinert wird.

Behandlung der Gerste in der Brennerei. Nach Parow (Z. Spirit. 1905, 369) ist es des verschiedenen Wassergehaltes wegen notwendig, frische Gerste erst auf dem Boden zu lagern, sie schwitzen zu lassen, indem man sie häufig umsticht, und dann, nachdem sie genügend geschwitzt hat, verarbeitet. Bei mangelnder Zeit kann man auch die frische Gerste auf einer Darre oder auf dem Kessel durch langsames Erwärmen bei 30° (24° R.) trocknen. Auf eine solche Vorbehandlung der Gerste, von deren Keimfähigkeit man sich durch einen Vorversuch überzeugt hat, folgt nun das Einquellen der Gerste. Durch das Einquellen der Gerste, welches in erster Linie die Wasseraufnahme der Körner für den Keimungsprozeß bezweckt, wird eine Reinigung derselben bewirkt. Trotz bester Vorreinigung des Getreides haften demselben noch Verunreinigungen aller Art an. Diese Verunreinigungen lösen sich und werden mit dem Waschwasser abgeführt, indem man nach kurzer Zeit des Lagerns der Gerste in Wasser das Getreide mehrere Male mit der Hand vorsichtig, ohne Verletzung der Schalen der Gerstenkörner, durchkrückt und das Wasser bei nachfließendem Wasserstrom durch das Ablaufsieb abführt. Bei mangelhaften Gersten, wie z. B. bei braunspitzigen, ist es erforderlich, Desinfektionsmittel anzuwenden. Durch Zusatz von gelöschtem Kalk oder schwefligsaurem Kalk zu dem ersten Weichwasser kann man die Gerste von der anhaftenden Pilzvegetation befreien, d. h. sie gegen Schimmelbildung und Bakterienentwickelung schützen. Eine solche Behandlung ist möglichst in das Anfangsstadium der Weiche zu verlegen, da im anderen Falle leicht eine Verletzung der Spelze und Zerstörung des Keimlings eintreten kann. Den besten Erfolg erzielt man, wenn man die schon etwa 24 Stunden geweichte Gerste wäscht. Als beste Weichmethode ist die umschichtige Luft-Wasserweiche anzusehen. Diese besteht darin, daß die Gerste nicht während der ganzen Weichdauer unter Wasser belassen, sondern daß ihr in gewissen Zeitabschnitten Gelegenheit gegeben wird, reichlich mit der Luft in Berührung zu kommen. Dadurch werden die im Gerstenkorn schlummernden enzymatischen Kräfte zu schnellerer Tätigkeit angeregt, und das Korn beginnt schon in der Weiche zu spitzen. Bei der Führung des Malzes auf der Tenne ist die Regelung der Temperatur-, Wasser- und Luftverhältnisse von der größten Bedeutung. Eine zu hohe Temperatur, z. B. über 20° (16° R.), verhindert die Bildung einer kräftigen und widerstandsfähigen Diastase; Pilzwucherungen und Bakterienentwickelung werden begünstigt. — Eine kühle Haufenführung steht dem Aufkommen der Schimmelpilze entgegen und gewährleistet bei der Vergärung der Maische eine größere Reinheit der Gärung. Durch hohe Haufenführung bewirkt man eine Erhöhung der Temperatur, durch niedrige Führung setzt man die Temperatur herab. Als normale Höhe eines Malz-

haufens bezeichnet man eine Schicht von 6 bis 8 cm, als normale Haufentemperatur etwa 15⁰. Der Haufen muß mit der den Körnern von der Weiche her noch innewohnenden Feuchtigkeit auskommen, und besonders die Wurzelkeime, welche bei einem diastasereichen Malz die charakteristische, schöne Kräuselung zeigen, sollen zur Ausbildung gebracht werden. Erst wenn der Blattkeim die ganze Länge des Kornes erreicht hat, tritt der Zeitpunkt ein, wann das Malz mit Wasser mäßig angefeuchtet werden soll. Diese mäßige Anfeuchtung hat einige Tage lang wiederholt zu geschehen und hört auf, sobald der Wurzelkeim weiter ausgebildet und der Durchbruch des Blattkeimes erfolgt ist. Je langsamer die Entwickelung des Wurzelkeimes und der Durchbruch des Blattkeimes erfolgt, um so kräftiger wird das Malz. Mit dem Aufhören der Wasserzufuhr trocknen die Wurzelkeime ein und werden rötlich braun, der Blattkeim stellt das Weiterwachstum ein und die ganze Lebenstätigkeit scheint aufzuhören. Läßt man nun dieses Malz noch einige Tage liegen, so findet trotz des scheinbaren Aufhörens aller Lebenstätigkeit doch noch eine weitere Arbeit im Malze statt, wodurch die Diastase noch kräftiger entwickelt und der Eiweißabbau noch günstiger beeinflußt wird. Bei genügendem Tennenraum, d. h. bei 25 qm zur Tennenfläche auf 10 hl Maischraum, soll man ein etwa 18 bis 20 Tage altes Malz führen, bei geringerem Tennenraum und bei Anwendung der umschichtigen Luft-Wasserweiche kann man schon in 15 bis 16 Tagen ein gutes Malz herstellen.

Keimfähigkeit der Gerste. Nach W. Windisch (Z. Spirit. 1905, 170) kann man in feuchten Jahren oft die Beobachtung machen, daß eine Gerste, alsbald nach der Ernte im Laboratorium auf Keimfähigkeit untersucht, unbefriedigend oder gar ausgesprochen schlecht keimt, während dieselbe Gerste später im Betriebe der Gärungsgewerbe, bei der Verarbeitung zu Malz, eine zufriedenstellende oder ausgezeichnete Keimfähigkeit aufweist. Auch die Praxis weiß aus der Erfahrung, daß eine frisch geerntete Gerste, zumal in ungünstigen Jahren, ungünstig insbesondere der Ausreifung infolge anhaltender schlechter Witterung, schlecht keimt, daß sie aber ihre Keimfähigkeit durch längeres Lagern, verbunden mit fleißigem Umarbeiten und Lüften, erheblich verbessert. Durch Versuche im Laboratorium, ebenso auch in der Praxis, ist ferner festgestellt worden, daß diese Verbesserung der Keimfähigkeit, statt durch längeres Lagern, in kürzester Zeit durch einfaches Trocknen der Gerste bei mittleren Temperaturen erzielt werden kann. — Windisch prüfte das Verhalten des Keimlings. Frisch geerntete Gerste keimte nach drei Tagen zu 33 Proz., nach dem Trocknen keimte sie zu 95 Proz. Es wurden nun in geeigneter Weise vorsichtig sowohl von den getrockneten als auch von den nichtgetrockneten Gersten die Keimlinge samt Schildchen abgenommen und mit der Schildchenfläche auf Stärkegelatine gesetzt. Es zeigte sich, daß auf der Stärkegelatine die Keimlinge der nicht getrockneten Gersten zu 53 Proz., die der getrockneten zu 97 Proz. keimten. In einer zweiten Versuchsreihe wurden dann die Keimlinge

der nicht getrockneten Gerste samt Schildchen vorsichtig vom Endosperm abgelöst, zur Hälfte auf Stärkegelatine gesetzt, zur anderen Hälfte erst vorsichtig getrocknet und dann ebenfalls mit dem Schildchen auf Stärkegelatine gesetzt. Die nicht getrockneten Embryonen keimten zu 57 Proz., die getrockneten zu 96 Proz. — Eine Anzahl Körner wurde vom Embryo befreit, ein Teil der „keimlingslosen" Endosperme getrocknet, ein Teil nicht, ein Teil der Embryonen bei niedriger Temperatur mit viel Luftzug getrocknet, ein Teil nicht. Dann wurden die Embryonen wieder mit dem entsprechenden Korn vereinigt, und zwar in der Weise, daß vier Sorten entstanden: 1. mit getrocknetem Keimling und nichtgetrocknetem Endosperm; 2. mit nichtgetrocknetem Keimling und getrocknetem Endosperm; 3. mit getrocknetem Keimling und getrocknetem Endosperm; 4. mit nichtgetrocknetem Keimling und nichtgetrocknetem Endosperm. Diese Keime wurden auf ein feuchtes Sandbett gelegt. Es keimten quantitativ sehr gut die Körner der Gruppe 3 (Endosperm getrocknet und Keimling getrocknet), auch noch sehr gut, wie es schien, ein klein wenig langsamer, die der Gruppe 1 (getrockneter Keimling, nichtgetrockneter Endosperm); schlecht die der Gruppe 2 (nichtgetrockneter Keimling und getrocknetes Endosperm), sehr schlecht die der Gruppe 4 (nicht getrocknet). Diese Versuche beweisen, daß der Schwerpunkt der Frage der Verbesserung der Keimfähigkeit der Gerste durch Trocknen oder Lagern in der Hauptsache, wenn nicht ausschließlich, in den Veränderungen zu suchen ist, die sich nicht im Endosperm, sondern in dem Keimling und den mit ihm im organischen Zusammenhang stehenden Organen, vornehmlich dem Schildchen und u. U. dem Epithel abspielen.

Die Verwendung der Ameisensäure in der Brennerei empfiehlt H. Lange (Z. Spirit. 1905, 341) nach Versuchen von W. Henneberg und H. Stiegeler. Zur Feststellung der Zymase anregenden Wirkung der Ameisensäure wurden 400 cc einer 10proz. Rohrzuckerlösung mit 10 g Reinhefe, Rasse XII, mit wechselnden Mengen Ameisensäure (0,1 bis 0,7 Proz.) unter den für die Triebkraftbestimmung der Hefe von Hayduck aufgestellten Bedingungen zur Gärung angestellt. Die Zymase anregende Wirkung der Ameisensäure ist aus den bei der Gärung entwickelten Kohlensäuremengen mit steigenden Zusatzmengen deutlich ersichtlich. Das Optimum der Wirkung liegt unter den gewählten Versuchsbedingungen bei 0,02 Proz. — Weitere Versuche zeigen, daß der Alkoholgehalt in den Maischen mit Ameisensäure zwar nicht höher ist als in den mit Milchsäure geführten Maischen, daß aber die Gärungen entsprechend der geringeren Säurezunahme reiner verlaufen. Auch in infizierten Maischen ist die Ameisensäure nach dieser Richtung der Milchsäure überlegen. Auch der Schwefelsäure gegenüber zeigt sie denselben Erfolg. Den säuerungshemmenden Wert der Flußsäure erreicht die Ameisensäure nicht, jedoch kommt ihre günstigere Wirkung dieser Säure gegenüber in der gesteigerten Gärtätigkeit der Hefe und mithin in der höheren Alkoholausbeute zum Ausdruck. — Nach Versuchen in verschiedenen Brennereien wirkt die Ameisensäure anregend auf die Gär-

tätigkeit der Hefe und konservierend auf die Diastase des Malzes. Letztere behält während der Nachgärung zum Vorteil der Vergärung ihre volle Wirkung. Die Ameisensäure ist von vorzüglicher Wirkung gegen das Auftreten und die Vermehrung der Säurebakterien. Es wird daher bei ihrer Verwendung überall eine reinere Gärung als bei Benutzung der bisher üblichen Brennereiantiseptica zu erwarten sein. Der Malzverbrauch wird durch die konservierende Wirkung der Ameisensäure auf die Diastase geringer bemessen werden können als bisher. Betriebsstörungen werden durch Anwendung der Ameisensäure schnell beseitigt; ihre stärkste Wirkung wird die Ameisensäure in solchen Betrieben entfalten, in denen es aus Mangel an geeigneten Vorrichtungen schwierig oder unmöglich ist, eine reine und gleichmäßige Säuerung des Hefegutes durchzuführen. — Die für ein Hefegefäß zu einem Bottich von 30 hl Maische notwendig werdende Menge Ameisensäure wird sich auf etwa 50 bis 60 cc reiner Ameisensäure bemessen, so daß ein einfacher Betrieb bei 250 Maischen etwa 15 *l* reiner Ameisensäure benötigen würde. Wie die Versuche in einer Kartoffelbrennerei zeigten, wird je nach Verhältnissen die Säuremenge mit Erfolg noch ein wenig erhöht werden können. In der Brennerei war eine günstige Wirkung erst bei einem Zusatz von 300 cc einer im Verhältnis von 1 : 8 verdünnten Ameisensäureflüssigkeit bemerkbar, während in anderen Betrieben schon bei einem Zusatz von 100 bez. 200 der angegebenen verdünnten Lösung eine günstige Wirkung eintrat. — Die Versuchsflüssigkeit wird im Verhältnis von 1 : 9 mit gewöhnlichem Brunnenwasser verdünnt, indem man 1 *l* der Flüssigkeit mit 8 *l* Wasser zusammengießt und gut durchrührt. Die so hergestellte Mischung ist in einer verschlossenen Flasche aufzubewahren. Dem wie bisher hergestellten Milchsäuresatz werden während des Abkühlens des gesäuerten Salzes bei 37° auf je 1 hl Hefenmaische 100 cc dieser Mischung zugesetzt. Der Säuregehalt erhöht sich dadurch um 0,05° (gleich 0,01129 Proz. reiner Ameisensäure). — Zur Gewöhnung der Hefe an die Versuchsflüssigkeit ist die zugesetzte Menge von 100 cc nach dreimaliger Durchführung der so behandelten Hefe für je 1 hl Hefenmaische auf 200 cc und nach weiterem sechsmaligen Durchgehen der Hefe auf 300 cc zu erhöhen. In diesem Falle erhöht sich der Säuregehalt um 0,15° (gleich 0,03387 Proz.), in jenem um 0,1° (gleich 0,0226 Proz. reiner Ameisensäure). — Die Anstelltemperatur der mit den unter 3. festgesetzten Zusätzen versehenen Sätze ist um 1 bis 2° höher zu wählen als bisher.

Zur Verarbeitung kranker und zum Teil verfaulter Kartoffeln empfiehlt G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1905, 465) die Verwendung von Ameisensäure.

Formaldehyd in Dickmaischbrennereien. Nach Versuchen von H. Lange (Z. Spirit. 1905, 1) hemmt eine Menge von 0,01 Proz. Formaldehyd im hohen Grade die Entwickelung der schädlichen wilden Milchsäurebakterien. Eine Zusatzmenge von 0,05 Proz. läßt überhaupt keine Schädlinge (Milchsäurebakterien, Essigsäurebakterien, Kahmhefen) aufkommen. Verhältnismäßig widerstandsfähig zeigte sich

der Pinselschimmel. — In der Versuchsbrennerei wurden von H. Henneberg und H. Stiegeler zwei Kunsthefen, welche nach dem in der Korndickmaischbrennerei üblichen Hefebereitungsverfahren aus 50 Proz. Darrmalz und 50 Proz. Roggenschrot mit einer Konzentration von 24° Bllg. hergestellt waren, unter den der Praxis in Dickmaischbetrieben angepaßten Bedingungen einer 24stündigen Milchsäurebildung ausgesetzt und in der üblichen Arbeitsweise, unter stetiger Weiterführung der Mutterhefe und einer Beobachtung der für die natürliche Reinzucht geltenden Grundsätze, mehrere Monate hindurch in der Weise nebeneinander geführt, daß unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die eine Hefenreihe (Formaldehyd-Reihe), während des Abkühlens bei 35° (28° R.) zu dem natürlichen, durch Milchsäuregärung erzeugten Säuregehalt einen durch die Vorversuche festgestellten und nach den auftretenden Gärungserscheinungen für angemessen erachteten, allmählich gesteigerten Zusatz von Formaldehyd erhielt, während die andere Hefenreihe (Milchsäure ohne Formaldehydzusatz) außer der natürlichen Säure noch einen dem antiseptischen Wert des Formaldehydzusatzes entsprechenden Zusatz von technischer Milchsäure erhielt. Durch stetige Weiterführung der Ausgangshefe (Reinhefe, Rasse XII) nach Art der in den Brennereien gebräuchlichen Mutterhefenverwendung gelangte in jeder der beiden Versuchsreihen die Hefe 65mal hintereinander als Aussaat zur Verwendung. Bei einem Zusatz von 0,25 cc Formaldehyd (37 Proz.) auf 1 *l* Hefenmaische (= 0,00925 Proz. reiner Formaldehyd) war die Vergärung der Formaldehydhefe teils besser, teils gleich der Vergärung der Milchsäurehefe. Die Säurezunahme wies bei dieser Menge des Antiseptikums keine Unterschiede auf; sie war in den beiden Reihen gleich gering. Eine Erhöhung des Formaldehydzusatzes auf 0,5 cc für 1 *l* Hefenmaische (= 0,0185 Proz.) hatte anfänglich eine weitere Vergärung der Hefe, dann aber plötzlich ein Zurückgehen der Vergärung gegenüber der Milchsäurehefe zur Folge. Die Säurezunahme war in den Formaldehydhefen überall geringer als in den Milchsäurehefen, die Gärung somit reiner. Aus diesen Versuchen war ersichtlich, daß der Milchsäurebacillus sich als viel empfindlicher gegen Formaldehyd erweist, als die Hefe, daß aber für letztere eine allmähliche Gewöhnung an das Antiseptikum vorteilhaft und notwendig ist. — Durch eine Verminderung des Formaldehydzusatzes auf 0,25 cc für 1 *l* wurde in 14 Fällen eine bessere Vergärung der Hefe, in fünf Fällen eine nicht so gute und nur in einem Falle eine weniger gute Vergärung als mit der Milchsäurehefe erreicht. Die Säurezunahme war in 17 Fällen in der Formaldehydreihe eine geringere, in zwei Fällen die gleiche und nur in weiteren zwei Fällen eine höhere als in der parallelen Milchsäurehefe. Die anregende Wirkung des Formaldehyds auf die Gärtätigkeit der Hefe tritt bei diesen Versuchen deutlich in Erscheinung. — Nach längerer Gewöhnung der Hefe an den Formaldehyd konnte durch Erhöhung der Formaldehydmenge auf 0,5 cc für 1 *l* Hefenmaische der Erfolg auf Hefe und Bakterien wesentlich gesteigert werden. In 27 Fällen dieser Versuchsreihe hatte

die Formaldehydhefe eine bessere, in drei Fällen eine gleiche und in fünf Fällen eine weniger gute Vergärung als die Milchsäurehefe aufzuweisen. Die Säurezunahme stellte sich in 24 Fällen zu Gunsten der Formaldehydhefe, in 13 Fällen war kein Unterschied vorhanden und nur in einem Falle eine Zunahme zu Ungunsten der Formaldehydhefe eingetreten. — Insgesamt stellt sich die Wirkung des Formaldehyds gegenüber der reinen Milchsäure auf die Gärtätigkeit der Hefe und auf die Vernichtung der gärungsstörenden Bakterien in 45 Fällen zu Gunsten der Formaldehydhefe, in 12 Fällen war die Vergärung derselben nicht so weit vorgeschritten als in der mit reiner Milchsäure geführten Hefe. Die Reinheit der Gärung war fast durchgehend (nur drei Fälle schieden aus) in der Formaldehydhefe eine bessere. Bei allen Versuchen konnten als ganz besondere Vorzüge der Formaldehydhefe beobachtet werden: a) die anregende Wirkung des Formaldehyds auf die Gärtätigkeit der Hefe, b) die stark bakterienhemmende Kraft des Formaldehyds, c) die denselben für eine schnelle Gewöhnung der Hefe anhaftenden Eigenschaften. — Mit den gezüchteten Parallelhefen wurden in angemessenen Zwischenräumen Kartoffeldickmaischen, welche nach den in der Praxis üblichen Verfahren aus je 500 k Kartoffeln und 20 k Grünmalz in einer Konzentration von 22 bis 24° Bllg. hergestellt waren, zur Vergärung angestellt. Insgesamt wurden acht solcher Parallelmaischen ausgeführt. In sieben Maischen hatte die Formaldehydhefe günstigere Resultate erbracht als die Milchsäurehefe. Die Vergärung war in denselben eine bessere, und die Alkoholausbeuten waren höhere. In allen Fällen war die Säurezunahme in den Formaldehydmaischen eine geringere und somit die Gärung eine reinere. — Der Formaldehyd ist somit ein ausgezeichnetes Mittel zur Reinhaltung der Gärungen; er besitzt eine sehr starke bakterientötende Wirkung, ohne, wie andere Pilzgifte, auf die Hefe einen schädigenden Einfluß auszuüben. Bei Verwendung der den jeweiligen Bedingungen angemessenen Mengen wird die Hefe in ihrer Gärtätigkeit sogar erheblich gekräftigt und gestärkt. Auch auf das diastatische Enzym des Malzes übt der Formaldehyd eine konservierende und anregende Wirkung aus. (Lebhafte Nachgärung.) In gut eingerichteten und best arbeitenden Betrieben wird die Verwendung des Formaldehyds als Zusatz zur Hefenmaische ein gleichmäßigeres und sicheres Arbeiten zur Folge haben. Die größte Wirkung aber wird dasselbe bei akuten Betriebsstörungen oder in solchen Betrieben aufweisen, wo weniger normale Verhältnisse vorliegen und besonders die Reinheit der Gärung zu wünschen übrig läßt. Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte für einen einfachen Betrieb von 30 hl Maischraum auf 1 Hefengefäß ein Zusatz von 100 cc des käuflichen Formaldehyds (auf 1 *l* Hefenmaische = 0,5 cc) täglich erforderlich sein.

Herstellung von Zwetschenbranntwein. Nach W. Christek (Z. Spirit. 1905, 289) werden in Ungarn die Zwetschen je nach der Ernte immer in mehreren Bottichen bis zu 50 hl Inhalt eingestampft und durch 2 Monate einer Selbstgärung überlassen. Diese

Maischen zeigen 16 bis 19° Bllg. nach dem Einstampfen und vergoren in der angeführten Zeit auf 3,7 bis 4° Bllg.; die Alkoholausbeute betrug daher immer nur 4,7 bis 5,2 *l* für 100 k Zwetschen. Das Produkt war ein echter Slibowitz, welcher trotz des guten Destillationsganges auf einem Pistoriusschen Brennapparate stark fuselhaltig war, wie dies bei dieser Branntweingattung sehr beliebt ist. — Von Christek wurde nun in der Kartoffelbrennerei der Henzeapparat zu $^3/_4$ mit Zwetschen befüllt, von unten gedämpft ($^1/_2$ Stunde bei kaum 1 Atm. Druck), sodann auf 3 Atm. gespannt und gleich in das Maischwasser in den Vormaischer langsam ausgeblasen. Malz verwendete er dabei wie bei Kartoffeln. Jede dieser Zwetschenmaischen wurde mit einer Kunsthefe von Kartoffeln und Malz (Milchsäurehefe) im Hauptbottich mit einer Konzentration von 12° Bllg. bei 25° angestellt (Schnellgärverfahren) und vergor innerhalb 12 Stunden auf 1,3 bis 1,7° Bllg. mit einer Erwärmung von 7,5 bis 8,5°. Diese Maischen wurden nun auf dem Pistoriusschen Brennapparat mit möglichst wenig Wasserzufluß auf die Dephlegmationsbecken abgetrieben, wobei soviel Nachlauf gezogen wurde, daß das Destillat im Sammelgefäß 70 Proz. Tralles zeigte. Der Slibowitz war vom ersten Bottich nicht echt zu nennen, weil ihm das Aroma von den Zwetschenkernen fehlte; doch wurde dem abgeholfen, indem die Kerne, nach jedem Abtriebe gesammelt, auf der Malzdarre getrocknet, sodann durch die Malzquetsche zerdrückt und jeder Zwetschenmaische vor dem Abtriebe zugegeben wurden. Die Ausbeute war abzüglich Malz und Hefenmaische bedeutend höher als nach dem alten Verfahren; es entfielen im Durchschnitt auf 100 k Zwetschen 6,4 *l* Alkohol. Dieser Slibowitz war, wenn auch durch Beigabe von Malz und der Kartoffelkunsthefe gekünstelt oder gefälscht, gegen den nach alter Methode erzeugten nicht im geringsten minderwertig; Kenner dieser Branntweingattung fanden ihn bei der Kaufkostprobe mild und echt.

Verarbeitung von Roßkastanien. Nach Laves (Z. angew. 1905, 80) geben theoretisch 100 k trockener Samen annähernd 30 *l* reinen Spiritus. Diesen Wert erreicht man bis auf wenige Prozente, wenn man die Samen vor der Vergärung mehrere Stunden unter hohem Druck mit Wasser oder besser mit verd. Säure erhitzt. Diese Behandlung bewirkt neben der Aufspaltung hochmolekularer Kohlehydrate die Zersetzung der Saponine unter Freiwerden von Traubenzucker. Saponine sind in den Samen bis zu 10 Proz. enthalten. Sie verursachen den kratzenden Geschmack der Samen und machen sie zu einem viel benutzten Waschmittel; die Saponine wirken gärungshemmend durch ihre Eigenschaft, Protoplasma zu zerstören. Vollzieht sich die Gärung bei Luftabschluß, so ist sie vollständiger als bei Gegenwart von Luft.

Die Gewinnung von Alkohol aus Holzabfällen versuchte Reiferscheidt (Z. angew. 1905, 44). Laboratoriumversuche ergaben nach dem Verfahren von Simonsen aus getrocknetem Holz 6,5 Proz. Alkohol, aus Baumwolle 13,2 Proz. Darnach stammt der entstandene Zucker aus der Cellulose und nicht aus den anderen Bestand-

teilen, so daß diese anderen Bestandteile eher hindernd oder verzögernd auf Zuckerbildung und Gärung einwirken, da die Gärung des aus Cellulose hergestellten Zuckers bedeutend besser und rascher als alle anderen verlief. Bei Versuchen mit einem Autoklaven betrug die Säuremenge das Fünffache des Holzgewichtes bei einer Stärke von 0,5 bis 1 Proz. H_2SO_4. Die Zeitdauer des Kochens 15 Minuten und der Druck 9 bis 10 Atm. Die Ausbeute betrug für diese Versuche:

Polarisation . . .	13,7 Proz.,	13,2 Proz.	Nach Abzug der
Kupfer Best. . . .	21,4 „	20,5 „	Pentosen
Alkohol	6,7 „	6,16 „	= 13,5 und 12,6.

Diese Resultate stimmen mit den von Simonsen angegebenen = 19,6 bis 22,0 Proz. Zucker und 6,3 bis 6,5 Proz. Alkohol gut überein. Betrachtet man den Unterschied im Vergärungsgrade zwischen den Zahlen, die die Polarisation, und denen, die die Bestimmung mittels Kupfers liefern, so muß man vermuten, daß entweder die eine zu hohe oder die andere zu niedrige Werte zeigte, d. h. daß entweder Substanzen in Lösung sind, die ebenfalls drehen, aber entgegengesetzt wie Dextrose, oder solche Körper, die wohl Kupfer reduzieren, aber nicht gärungsfähig sind. Theoretisch sind nur reine Dextrose 51,1 Proz. zu Alkohol und 48,9 Proz. zu CO_2 vergärbar, nach der Polarisation wäre also die Ausbeute eine ungemein günstige, nach der 2. Bestimmungsart sehr schlecht. — 9,17 Proz. Pentosen waren im Föhrenholz vorhanden; es sind im Residuum ebenfalls noch 1,64 Proz. Pentosen enthalten, die in Abzug gebracht werden müssen; in der Lösung, die zur Gärung gelangt, befinden sich also im Mittel 7,9 Proz. Pentosen, die Kupfer reduzieren, aber nicht gärungsfähig sind. Zieht man diese 7,9 Proz. ab von der Zuckerbestimmung derjenigen Lösungen, die ähnliche Resultate zeigen wie obige (denn mit dem Steigen oder Sinken des Gehaltes ändert sich natürlich auch der Wert der Pentosenbestimmung), so erhält man 13,5 und 12,6 Proz., also eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der Bestimmung durch Polarisation. Das Residuum weiter auf Zucker zu behandeln, würde sich nicht lohnen, da eine Verarbeitung desselben nur 4,6 bis 5 Proz. Zucker ergab, jedoch brennt dasselbe in lufttrockenem Zustande ausgezeichnet und würde vielleicht in ähnlicher Weise wie Holzspäne zu Briketts sich verwenden lassen. — Im allgemeinen kann man also nach der Methode von Simonsen aus 100 k Föhrenholz 12 bis 14 k Zucker und daraus bei günstiger Vergärung 5 bis 6,7 k absoluten Alkohol herstellen. — Classen wendet statt H_2SO_4 nur SO_2 an, die mit dem Wassergehalt des Holzes schweflige Säure bildet und auf die Späne einwirkt, so daß nur die unbedingt zur Inversion des Holzes nötige Menge Säure verbraucht wird, während der Überschuß an schwefliger Säure nach dem Öffnen des Autoklaven entweicht und weiter benutzt wird. Die erhaltenen Lösungen sollen im Durchschnitt 25 Proz. Zucker liefern und so rasch und schnell vergären, wie reine Zuckerlösungen. — Nach Versuchen von Reiferscheidt war die Menge der Säure (wässerige H_2SO_3 von verschiedenen Gehalten SO_2) gleich dem Wassergehalt der Späne, näm-

lich 60 Proz. Die Späne feuchtete er mit Wasser an und ließ sie einige Tage mit demselben stehen im geschlossenen Glasgefäß. Das hatte den Zweck, dem Holz einen höheren oder niedrigen Wassergehalt zu erteilen, und durch die aufweichende Wirkung des Wassers eine leichtere Aufschließung der Faser zu erreichen. Das überflüssige Wasser preßte er 1/2 Tag vor dem Versuch mit einer Presse ab und bestimmte unmittelbar vor dem Einfüllen den Wassergehalt des Materials. Es wurden ungefähr 100 g Späne mit 50 bis 60 Proz. H_2O während einer bestimmten Zeit, bei verschiedener Temperatur und Druck mit stets der dem Wassergehalt gleicher Menge wässeriger, schwefliger Säure von wechselnder Säurestärke im Autoklaven behandelt. Nach dem Einwirken der Säure machte sich beim Abblasen des Dampfes stets bei den Versuchen mit stärkerer Säure die schweflige Säure bemerkbar. Die Versuche gliedern sich in 3 Abteilungen:

1. Ermittelung der besten Säurestärke.
2. " " günstigsten Zeitdauer.
3. " " " Druck-Temperaturverhältnisse.

Resultate:
Säurestärke von 7 bis 9,5 Proz. SO_2.
Zeitdauer 1 Stunde, Temperatur 140 bis 145°.
Druck 4 Atm.

1.	Pol. . . .	6,4 Proz.	
	Cu-Best. .	10,2 "	Alkohol = 0 (SO_2 = 7 Proz.)
2.	Pol. . . .	9,73 Proz.	
	Cu-Best. .	14,8 "	Alkohol = 0 (SO_2 = 7,5 Proz.)
3.	Pol. . . .	13,15 Proz.	
	Cu-Best. .	21,1 "	Alkohol = 0 (SO_2 = 8,0 Proz.)
4.	Pol. . . .	13,9 Proz.	
	Cu-Best. .	19,9 "	Alkohol 6,4 Proz. (SO_2 = 8,5 Proz.)
	— Pent. .	12,0 "	
5.	Pol. . . .	15,2 Proz.	
	Cu-Best. .	21,5 "	Alkohol 7 Proz. (SO_2 = 9 Proz.)
	— Pent. .	13,6 "	
6.	Pol. . . .	16,5 Proz.	
	Cu-Best. .	20,5 "	Alkohol 7 Proz. (SO_2 = 9,5 Proz.)

Die günstigste Säurestärke ist also die von 8,5 bis 9,5 Proz. SO_2. — Die nächsten 6 Versuche sind ausgeführt unter denselben Bedingungen, also Säure von 9 Proz. SO_2 bei einem Druck von 4 Atm., aber mit einer Zeitdauer von 15 Minuten bis 1 Stunde 30 Minuten.

1.	Pol. . . .	11,2 Proz.	
	Cu-Best. .	16,8 "	Alkohol 3,6 Proz. in 15 Minuten.
2.	Pol. . . .	13,3 Proz.	
	Cu-Best. .	21,2 "	Alkohol 5,3 Proz. in 30 Minuten.
	— Pent. .	13,3 "	

3.	Pol. . . .	17,1	Proz.	
	Cu-Best. .	25,65	„	Alkohol 6,8 Proz. in 45 Minuten.
	— Pent. .	17,75	„	
4.	Pol. . . .	15,2	Proz.	
	Cu-Best. .	21,5	„	Alkohol 6,7 Proz. in 60 Minuten.
	— Pent. .	13,6	„	
5.	Pol. . . .	9,7	Proz.	
	Cu-Best. .	14,2	„	Alkohol 4,65 Proz. in 75 Minuten.
6.	Pol. . . .	8,6	Proz.	
	Cu-Best. .	12,5	„	Alkohol 3,8 Proz. in 90 Minuten.

Die günstigsten Resultate werden also zwischen 30 und 60 Minuten Kochdauer erhalten. Auffallend ist die starke Abnahme der Ausbeute nach 1 Stunde Kochdauer. Dann folgen die Versuche zur Ermittelung der günstigsten Temperatur. Dieselbe schwankt zwischen 120° bei 2 Atm. bis 180° bei 11 bis 12 Atm. Druck. Säurestärke 9 Proz. SO_2, Kochdauer 45 Min.

1.	Pol. . . .	10,75	Proz.	
	Cu-Best. .	15,9	„	Alkohol 4,75 Proz. (2 Atm.)
2.	Pol. . . .	17,1	Proz.	
	Cu-Best. .	25,65	„	Alkohol 6,8 Proz. (3½ bis 4½ Atm.)
	— Pent. .	17,75	„	
3.	Pol. . . .	16,4	Proz.	
	Cu-Best. .	25,2	„	Alkohol 6,75 Proz. (5 bis 6 Atm.)
	— Pent. .	17,3	„	
4.	Pol. . . .	11,0	Proz.	
	Cu-Best. .	16,3	„	Alkohol 4,5 Proz. (6 bis 8 Atm.)
	— Pent. .	8,4	„	
5.	Pol. . . .	10,7	Proz.	
	Cu-Best. .	15,3	„	Alkohol 4,37 Proz. (8 bis 10 Atm.)
6.	Pol. . . .	5,7	Proz.	
	Cu-Best. .	8,8	„	Alkohol = 0 (10 bis 11,5 Atm.)

Die ermittelten günstigsten Bedingungen sind also: eine Säurestärke von 9 Proz. SO_2 im Verhältnis 1:1 zum Wassergehalt der Späne; Zeitdauer von 40 bis 60 Minuten und Druckhöhe von 4 bis 5 Atm. bei 140 bis 150°. — Nach dem Verfahren von Simonsen ist ein Kochen nach der Inversion unnötig, da durch das Verfahren selbst das Kochen im Autoklaven sich vollzieht, jedoch ist dafür der Aufwand an Brennmaterial ein bedeutend höherer, da die günstigsten Resultate erst bei 9 bis 10 Atm. erzielt werden, was sich aber zum Teil wieder ausgleicht durch die kürzere Zeitdauer von 15 Minuten, denn es gelang nicht, in 15 Minuten, wie Classen angibt, günstige Resultate zu erzielen. Auffallend ist, daß nur ein so geringer Teil der Cellulose sich in Zucker umwandelt; vielleicht könnte man infolgedessen das Residuum weiter

auf Ausbeute der Cellulose verarbeiten, z. B. zur Papierfabrikation, wie das schon Varrentrap 1866 vorschlägt. — Die so lästige Ablauge der Cellulosefabriken läßt sich nicht zur Weiterverarbeitung auf Spiritus verwenden, weil dieselben nur einen ganz geringen Gehalt an Zucker besitzen, und die Zahlen über die günstigste Zeitdauer erklären dies auch zur Genüge, denn schon nach einer Stunde Kochens sinkt der Zuckergehalt bedeutend. Vielleicht wäre es aber angebracht, die Dämpfelaugen, die manche Sulfitcellulosefabriken zum ersten Erweichen des Holzes benutzen und dann ablaufen lassen, bevor sie die Sulfitlaugen in den Autoklaven einführen, vorher mit der schwefligen Säure zu sättigen und damit das Dämpfen auszuführen und so eine Art Nebenprodukt in Gestalt von Spiritus zu erzeugen.

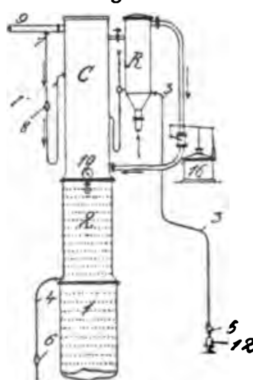
Das Maismalzwürzeverfahren empfiehlt J. Erdös (Z. Spirit. 1905, 209). Darnach wird, während nach den bisherigen Maisverfahren die Frucht gedämpft wurde, wobei aber ein Teil der Eiweißsubstanz gerinnt und so einer Verwertung als Nahrungsmittel für die Hefe entgeht, der Mais gemälzt. Dadurch bleiben diese Eiweiß- und Extraktstoffe unbeschädigt, weshalb man bei Anwendung des Würzeverfahrens in der Lage ist, den Hefewürzen genügende Ernährungsstoffe zu sichern, wodurch nicht nur eine weit höhere Ausbeute an trockener Preßhefe (22 bis 24 Proz.), sondern auch die höchste Triebkraft bestimmter und gleichmäßiger erzielt wird als nach dem alten Wiener Verfahren.

Gewöhnung der Brennereihefe an Kupfersalze und Säuren empfiehlt G. Jacquemin in einem franz. Patent (Z. Spirit. 1905, 451). Er verwendet eine Brennereihefe, welche einen hohen Alkoholertrag ergibt und in der Weise an hohe Dosen von Kupfersalzen akklimatisiert wird, daß man sie in Nährwürzen mit stufenweise steigendem Gehalt an diesen Salzen züchtet. Bei der Akklimatisation der Hefe im Kleinen (im Laboratorium) an Dosen von 250 bis 500 mg auf 1 *l* kann man sie so widerstandsfähig machen, daß, wenn man sie in eine Betriebsmaische bringt, welche eine um wenigstens die Hälfte geringere Menge desselben Salzes enthält, ihr Wachstum und ihre Gärkraft nicht nur nicht geschwächt, sondern sogar angeregt werden. Durch methodische Züchtung kann man die Dose des antiseptischen Salzes, welche die Hefe verträgt, beträchtlich erhöhen; die für die Betriebsmaische erwähnte Menge kann beträchtlich wechseln, sehr viel niedriger sein und sogar 30 bis 40 mg nicht übersteigen und ebensowohl viel größer sein. Diese Menge hängt ganz wesentlich von der Natur der Maische, ihrem Säuregrad und ihrem Gehalt an Phosphaten oder Eiweißstoffen ab. In allen Fällen wird man gut tun, in der Praxis daran festzuhalten, daß der Gehalt der Betriebsmaische an den antiseptischen Stoffen immer um die Hälfte niedriger ist, als derjenige der letzten Würze, in welcher die Hefe im Kleinen (Laboratorium) gezüchtet wurde. — Es hat sich ergeben, daß eine Menge von 40 bis 160 mg von Kupfersulfat in neutraler Maische (in saurer Maische weniger, und zwar um so weniger, je saurer die Maische ist) Krankheitsfermente während der Dauer der alkoholischen Gärung nicht aufkommen

läßt. Für die Milchsäure- und Buttersäurefermente genügt bei einem Säuregehalt von 0,8 g (auf freie Schwefelsäure berechnet) eine Menge von 65 bis 75 mg von Kupfersulfat, um die Entwickelung von Stäbchen beinahe unmöglich zu machen. — Nach weiteren Versuchen wirkt ein Gemisch von Ameisensäure und Kieselfluorwasserstoffsäure stärker antiseptisch als jede Säure für sich. Diese Eigenschaft des Säuregemisches verwertet Jacquemin für die Vergärung von Brennereimaische in der Weise, daß er dazu eine an dieses Gemisch akklimatisierte Hefe verwendet. Er fand, daß es nötig ist, sie im Laboratorium zunächst an sehr hohe Dosen des antiseptischen Gemisches zu gewöhnen, und zwar an 1 g Ameisensäure + 2 g Kieselfluorwasserstoffsäure. Die in einer Betriebsmaische zu verwendenden wirksamen Mengen des Gemisches sind sehr verschieden, im Mittel beträgt die zu benutzende Menge 0,2 g. Die im Laboratorium akklimatisierte Hefe wird in ähnlicher Weise, wie dies für die Kupfersalze erwähnt ist, in einem System von Hefegefäßen weitergezüchtet. Um eine Hefe zu erhalten, welche einen großen Grad von Reinheit und gleichzeitig die Fähigkeit besitzt, im Gärbottich eine lebhafte Tätigkeit zu entwickeln, ist es zweckmäßig, anfänglich eine verhältnismäßig kleine Dose des Säuregemisches zur Auffrischung der Hefe zu benutzen und dann die Menge im letzten Hefegefäß zu erhöhen. Man wird z. B. in den Hefegefäßen bis zu 0,3 g gehen. Den Brennereimaischen kann man ebenfalls das Säuregemisch zusetzen, und zwar in den Grenzen von 0,10 bis 0,25 g auf 1 *l*. Dabei ist für die große Bottiche die Menge von 0,2 g vollkommen genügend, um eine vollkommene und rasche Vergärung der Maische zu erzielen.

Reinigungsverfahren für Spiritus. E. Guillaume (D. R. P. Nr. 160412) beschreibt eine Abänderung des Pat. 148843 (J. 1904, 371), um aus Spiritus o. dgl. alkoholischen Flüssigkeiten eine gewisse Klasse von Verunreinigungen (z. B. Isoamylisovaleriansäureester, Isoamylessigsäureester und Äthyliosovaleriansäureester) auszuscheiden, welche in dem nur auf ungefähr 40 bis 50° G. L. verdünnten Spiritus schneller als Äthylalkohol verdampft, die aber nach Erhöhung der alkoholometrischen Grädigkeit auf den oberen Böden der Kolonnen sich wie Nachlauf verhält, ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Spiritus o. dgl. in das oberste Ende des unteren Teiles *1* (Fig. 19) einer kontinuierlich oder periodisch wirkenden mehrteiligen Reinigungssäule einführt, ihn dort einer teilweisen Destillation unterwirft und die alkoholometrische Grädigkeit durch Einführung von Wasser o. dgl. entweder in den Kondensator *C* oder in das oberste Ende des über dem Teil *1* angeordneten Kolonnenteiles *2* zwischen 40 bis 60° G. L. derart erhält, daß die Verunreinigungen in dem Teil *1*

Fig. 19.

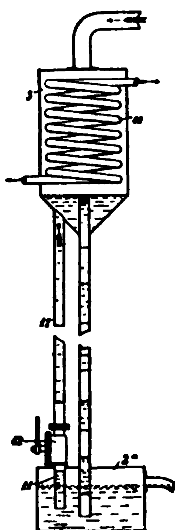


verdampft werden, in dem Teil 2, in welchem sie von dem mitgerissenen Äthylalkohol befreit werden, sich weiter als Vorlauf verhalten und sich endlich im oberen Teil des Apparates, aus dem sie endgültig entfernt werden, allmählich konzentrieren.

Verfahren zur Reinigung von von Nachlaufprodukten befreitem Spiritus von Vorlaufprodukten, sowie zur Reinigung von anderen, eine geringe Menge niedriger siedender Verunreinigungen enthaltenden Flüssigkeiten, von E. Guillaume (D. R. P. Nr. 160 303) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigende, im dampfförmigen oder flüssigen Zustande zugeführte Mischung, beispielsweise hochgrädiger Spiritus, am oberen Ende einer Destillationskolonne eintritt, wobei nach erfolgter Kondensation der sich vom leicht flüchtigen Vorlauf trennenden, schwer flüchtigen Dämpfe die letzteren an dem unteren, durch Kontakt beheizten Ende dieser Kolonne beispielsweise als Feinsprit austreten.

Destillation von Fruchtbranntwein. Nach W. Siepermann und E. Fudickar (D. R. P. Nr. 160 907) behalten aromatische Flüssigkeiten, wie Fruchtbranntwein u. dgl., ein besonders feines Aroma, wenn sie bei möglichst niedriger Temperatur destilliert werden. Destilliert man aber in bekannter Weise im Vakuum (Fig. 20), so wird ein großer Teil der Duftstoffe mit der Luft abgesaugt. Diesen Verlust an Aroma kann man auf den kleinstmöglichen Betrag beschränken, wenn man das Destillieren selbst im Vakuum vornimmt, die zur Erziehung des Vakuums abzuführende Luft aber erst bei Atmosphärendruck vom Destillat trennt. Dieses wird erreicht, indem der Betrieb so geleitet wird, daß die Kondensation des Destillats mittels eines Oberflächenkondensators in einem oberhalb des Fallrohrs der Pumpe angeordneten geschlossenen Gefäß bewirkt wird, und daß das in diesem Gefäß sich sammelnde Kondensat beim Abfließen durch das Fallrohr die Bildung der Flüssigkeitskolben in dem Fallrohr hervorruft und die Aufrechterhaltung des Vakuums in dem Destillationsapparat vermittelt.

Fig. 20.

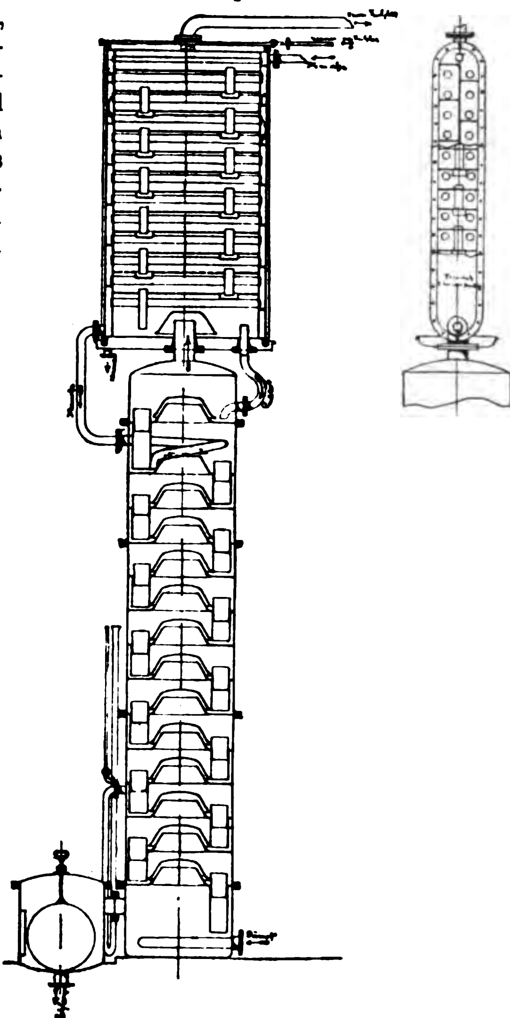


Verfahren zum Entfernen der Nachlaufprodukte aus Rohspiritus bei der kontinuierlichen Rektifikation unter möglichster Vermeidung des Durchgangs der Dämpfe des Rohspiritus durch die Zone des konzentrierten Fuselöls von E. A. Barbet (D. R. P. Nr. 161 578) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Erschöpfung der Maische bez. des Rohspiritus und des Rücklaufes vom Rektifikator nicht wie in Pat. 150 904 (J. 1904, 372) in zwei verschiedenen Kolonnen des Apparates, sondern gemeinschaftlich auf einzige endgültige Erschöpfungskolonne bildenden Platten erfolgt.

Kondensator, insbesondere für Spiritusdämpfe, bei welchem die Dämpfe bei einer Eintrittskammer in horizontale, vom Kühlmittel umgebene Rohre eintreten, von W. Slavicek (D. R. P. Nr. 158 919), ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines nach vorn geneigten Siebes in der Eintrittskammer, zum Zweck, die Dämpfe gleichmäßig verteilt in die Kondensatorrohre zu leiten.

Kontrollapparat für die Vorlage von Spiritusbrennapparaten von E. G. Hager (D. R. P. Nr. 160 636) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Schwimmer ein innerhalb eines Rohres befindliches, mit einer Vertiefung versehenes Rohr so verschiebt, daß jedesmal nach dem Überschreiten eines gewissen Standes des Spiritus in der Vorlage eine Kugel aus dem Rohr ausgelöst und in eine Kugelschale befördert wird.

Fig. 21.



Versuche an einem Destillierapparat von Gessner führte K. Fehrmann (Z. Spirit. 1905, 60) aus. Die Einrichtung des Apparates zeigt (Figur 21). Abgebrannte Maischenmenge 2875 *l*; das spez. Gewicht der Maische wurde annähernd dadurch festgestellt, daß eine geeichte Milchkanne von 20,5 *l* Inhalt gefüllt und gewogen wurde. Es ergab sich, daß 20,5 *l* 20,4 k bei 25° wogen. Demnach betrug das Gewicht der abgebrannten Maische (2875 . 20,4) : 20,5 = 2861 k. — Dauer des Versuches: 2 Stunden 5 Minuten. Leistungen des Apparates in 1 Stunde 1381 *l*. Der Wasser-

verbrauch war für den Kühler und den Dephlegmator verschieden groß. Der Kühler, welcher von dem früher vorhandenen Apparat übernommen war, reichte nicht aus, um mit derselben geringen Wassermenge auszukommen, die der Dephlegmator verbrauchte. Infolgedessen mußte man dem Kühler mehr Wasser zusetzen und dieses dann zum Teil fortlaufen lassen, ohne daß es durch den Dephlegmator weiter ausgenutzt wurde. Der Wasserverbrauch stellte sich wie folgt:

1. Für den Dephlegmator:

Gesamtverbrauch 1499,5 k.

Verbrauch für 1 hl Maische $\frac{1490,5}{28,75} = 52,2$ k.

Mittlere Temperatur des zulaufenden Wassers 38,9°.

„ „ „ ablaufenden „ 67,3°.

2. Für den Kühler:

Zu dem Verbrauch des Dephlegmators von 1499,5 k Wasser, welches auch durch den Kühler floß, mußten weitere 1163,9 k Wasser hinzugegeben werden, so daß der Gesamtverbrauch für den Kühler 2663,4 k betrug.

Verbrauch auf 1 hl Maische $\frac{2663,4}{28,77} = 92,6$ k.

Temperatur des zulaufenden Wassers 10,0°.

„ „ ablaufenden „ 38,9°.

Die durch Wiegen ermittelte Schlempemenge betrug 3214 k. An Spiritus wurden erzeugt 297 k von 91,7 Gew.-Proz. Der Dampfverbrauch berechnet sich aus den gewonnenen Zahlen wie folgt: Schlempe und Spiritus ergeben zusammen 3214 + 297 = 3511 k. Zieht man hiervon die Maische ab, so bleibt 3511 — 2861 = 650 k. Diese Zahl bedeutet den Gesamtdampfverbrauch. Auf 100 k Maische kommen demnach (650) : 28,61 = 22,72 k Dampf. Die Schlempe war frei von Alkohol.

Versuch an einem Maischdestillierapparat von Schmidt & Sohn ergab nach W. Goslich (Z. Spirit. 1905, 181), daß je 100 k Maische gebrauchten: 50,53 k Kühlwasser mit 9,94° Anfangs- und 72,57° Ablauftemperatur, 20,06 k Dampf von 103,97° und 0,088 Atm. Druck, und 100 k Maische ergaben: 7,88 k Spiritus von 87,8 Gew.-Proz. bei 15° und 112,17 k Schlempe, die frei von Alkohol war. Vergleich mit früheren Meßergebnissen: siehe Tabelle S. 355.

Die Theorie der Destillierapparate bespricht E. Haack (Z. Spirit. 1905, 299) auf Grund eines Versuches von Goslich. Es wurden entgeistet 2787,8 k Maische, mit einem Alkoholgehalt von 9,87 Gew.-Proz. Erzeugt sind 313,68 k Spiritus mit 87,68 Gew.-Proz. Alkohol. Der Alkoholgehalt der Maische betrug danach 275,03 k. Die Maische enthält nur wenige Prozente Trockensubstanz, welche wir der leichteren Übersicht wegen in der nachfolgenden Berechnung vernachlässigt und angenommen haben, daß die Maische von 9,87 Gew.-Proz. Alkohol sich ebenso verhält, wie eine Wassermischung von demselben Alkoholgehalt. Aus der Maische von 9,87 Gew.-Proz. werden nach der Tabelle von Dönitz Spiritusdämpfe von 53,5 Gew.-Proz. entwickelt.

	Wagener-Cüstrin	Zimmermann-Prenzlau	Gessner-Beeskow	Schmidt & Sohn-Nauen
100 k Maische gebrauchten:				
Dampf . . . . k	23,71	19,4	22,7	20,06
Kühlwasser . . . . . . k	66,71	72,73	52,2	50,53
Anfangstemperatur des Kühlwassers . . . . . . °	10,82	8,50	10,5	9,94
Ablauftemperatur des Kühlwassers . . . . °	72,8	73,32	—	72,57
und ergaben:				
Schlempe . . . . k	112,46	108,82	111,79	112,17
Spiritus . . . . k	11,25	10,57	10,33	7,88
Gewichtsproz. des Spiritus bei 15°	87,67	88,44	91,70	87,80
wurden abgetrieben in Minuten	5,74	4,43	4,34	5,50
in 1 Stunde wurde Maische abgetrieben . . . . k	1045,44	1352,0	1404,0	1091,0
der Apparat hatte einen Durchmesser von . . . . . mm	780	730	740	700

Der aus dem Dephlegmator in die Kolonne zurückfließende Lutter muß annähernd denselben Alkoholgehalt haben wie die dem obersten Boden der Kolonne zufließende Maische, damit dauernd Dämpfe von 53,5 Gew.-Proz. entwickelt werden können.

Bezeichnet man
das Gewicht des verbrauchten Wasserdampfes . . . . mit V
„ „ der aus der Kolonne aufsteigenden Spiritusdämpfe . „ W
„ „ der nach dem Kühler entweichenden Spiritusdämpfe „ X
„ „ des aus dem Dephlegmator zurückfließenden Lutters „ Z
so ist

1. der Wärmeinhalt des Wasserdampfes d gleich dem Wärmeinhalt der der aus der Kolonne aufsteigenden Spiritusdämpfe

$$V \,.\, 537 = 0{,}535 \,.\, W \,.\, 206 + 0{,}465 \,.\, W \,.\, 537;$$

2. das Alkoholgewicht der Maische gleich dem Alkoholgewicht der nach dem Kühler entweichenden Dämpfe

$$275{,}03 = 0{,}8768 \,.\, X; \quad X = \frac{275{,}03}{0{,}8768} = 313{,}68 \text{ k}$$

wie durch den Versuch am Destillierapparat festgestellt wurde;

3. das Gewicht des aus der Kolonne aufsteigenden Spiritusdampfes ist gleich dem nach dem Kühler entweichenden Spiritusgewicht X + dem aus dem Dephlegmator ablaufenden Luttergewicht Z. $W = X + Z$;

4. das Gewicht der aus der Kolonne aufsteigenden Dämpfe W ist gleich dem Gewicht des Alkohols der Maische + dem Gewicht des Alkohols des Lutters + dem Gewicht der Wassermengen, die zusammen mit dem genannten Alkoholgewicht einen Dampf von 53,5 Gew.-Proz. bilden.

$$W = 275{,}03 + 0{,}0975 \,.\, Z + (275{,}03 + 0{,}0975 \,.\, Z)\,\frac{0{,}465}{0{,}535}.$$

In diesen 4 Gleichungen sind 3 Unbekannte V, W und Z, da $X = 313{,}68$ k durch den Versuch bekannt ist.

Nach Auflösung der Gleichungen ergibt sich für

V = 372,6 k Gewicht des zugeführten Dampfes,
Z = 245,03 „ „ „ aus dem Dephegmator ablaufenden Lutters,
W = 558,71 „ „ von der Kolonne aufsteigende Spiritusdämpfe.

In der Rechnung ist vorausgesetzt, daß die Maische der Kolonne in siedend heißem Zustande zugeführt wird. Tatsächlich ist das jedoch nicht der Fall, es findet vielmehr bis zum gewissen Grade im Dephlegmator eine Vorwärmung der Maische durch die abzuführende Dephlegmationswärme statt. Zur Erzeugung von 245,03 k Lutter mit 9,75 Gew.-Proz. Alkoholgehalt müssen dem Dephlegmator 221,14 . 537 + 23,89 . 206 = 123 673,52 w entzogen werden. — Die Temperatur der Maische vor dem Eintritt in den Apparat betrug 23,75°. — Zum Vorwärmen von 2787,8 k Maische auf Siedetemperatur sind notwendig:

(100 — 23,75) . 1 . 2387,16 + 100 — 23,75 . 0,33 . 125,04 + 78,4 — 23,75 . 0,002 . 275,03 = 196 641,38 w.

Da zu dieser Vorwärmung vom Dephlegmator 123 673,52 w abgegeben werden können, so erfordert die Vorwärmung der Maische einen Dampfaufwand von:

$$\frac{196\,641{,}38 - 123\,675{,}52}{537} = 135{,}9 \text{ k.}$$

Der Mindestdampfverbrauch zum Entgeisten von 2787,8 k Maische von 9,87 Gew.-Proz. Alkohol bei der Erzeugung eines Spiritus von 87,68 Gew.-Proz. beträgt demnach 372,6 + 135,9 = 508,5 k. Die Verstärkung der Spiritusdämpfe wurde durch einen Dephlegmator bewirkt, während die Rektifikationskolonne fehlte. — Auf 100 k Maische werden theoretisch (508,5 . 100) : 2787,8 = 18,2 k Dampf gebraucht. Während des Versuches sind 23,5 k Dampf auf 100 k Maische verbraucht. Die Dampfausnutzung in dem Destillierapparat betrug demnach 77 Proz. Da die gesamte Dephlegmationswärme von der frischen Maische theoretisch aufgenommen werden kann, so bleibt für das Kühlwasser nur die Abführung der latenten und der Flüssigkeitswärme des nach dem Kühler entweichenden Spiritusdampfes. Die Temperatur des Spiritusdampfes beim Ausgang aus dem Dephlegmator betrug 78,75°; in der Vorlage besaß die Spiritusflüssigkeit eine Temperatur von 12,11°. — Die durch das Kühlwasser abzuführende Wärmemenge berechnet sich wie folgt:

275,03 . 206 + 38,05 . 537 + 78,75 — 12,11 . 313,68 . 0,602 = 89 995 w.

Die Temperatur des Kühlwassers beim Eintritt in den Kühler betrug 10,82°. Es waren demnach zur Abführung der 89 995 w theoretisch 1327 k Kühlwasser notwendig. Der tatsächliche Kühlwasseraufwand beträgt 1870 k.

Carbostyril, als Absatz in einen Melasseschlempeofen, beobachtete E. O. v. Lippmann (Ber. deutsch. 1905, 3829).

W a n d e r u n g d e s S c h w e f e l s i n e i n e r M e l a s s e s p i r i t u s - f a b r i k. Von K. A n d r l i k und V. S t a n e k (Z. Böhmen 29, 522) wurden im Verlaufe von 4 Wochen Durchschnittsproben gezogen und zwar: von Melasse, von dünner und eingedickter Melasseschlempe, von frischer Schlempekohle, endlich der verwendeten Brennkohle und deren Asche. Außerdem wurde die Menge der während der Versuchsdauer verarbeiteten Melasse und der frischen Schlempekohle, der verbrauchten Schwefelsäure und Brennkohle und der abfallendeu Asche ermittelt. In der folgenden Tabelle sind die ermittelten Verbrauchsziffern angeführt.

Woche	Melasse hk	Schwefelsäure von 60° Bé. k	Braunkohle hk	Asche hk	Schlempekohle hk	Schwefelsäure in Proz. von der Melasse	Schlempekohle in Proz. von der Melasse
1.	1805	1386	331,5	71,2	183,1	0,768	10,14
2.	1958	1453	277,9	72,1	188,3	0,742	9,62
3.	1922	1385	262,9	60,0	181,5	0,721	9,44
4.	1958	1620	252,7	56,6	204,7	0,827	10,45
Summe	7643	5844	1125,0	259,9	757,6	0,765	9,91

Zusammensetzung der Durchschnittsproben der Melasse.

Woche	1.	2.	3.	4.
Saccharisation	75,14	74,73	74,35	74,40
Polarisation	45,80	46,36	46,06	45,70
Asche	9,33	9,04	9,06	8,66
Gesamtschwefel als SO_3	0,24	0,23	0,18	0,18
K_2O	5,20	5,07	5,00	4,85

Zusammensetzung der Kohle und Asche.

Woche		1.	2.	3.	4.
Kohle	Trockensubstanz . . .	94,91	94,98	97,38	96,71
	Gesamtschwefel als SO_3	6,80	7,05	8,89	9,07
Asche	Trockensubstanz . . .	99,74	99,73	99,77	99,64
	Gesamtschwefel als SO_3	3,63	2,40	3,96	4,22

Zusammensetzung der Schlempekohle: Dünne Schlempe.

Woche	1.	2.	3.	4.
Trockensubstanz	14,4	13,7	14,5	14,5
Asche.	3,97	3,74	4,12	4,13
Unlösl. Mineralisches	0,11	0,13	0,12	0,13
Gesamtschwefel als SO_3	0,297	0,29	0,28	0,29
K_2O	2,19	2,05	2,22	2,21

Eingedickte Schlempe aus dem Porionofen.

Woche	1.	2.	3.	4.
Trockensubstanz	37,5	39,5	38,1	39,3
Asche	11,05	11,60	11,12	11,50
Unlösl. Mineralisches	0,31	0,46	0,35	0,42
Gesamtschwefel als SO_3	1,28	1,27	1,27	1,24
K_2O	5,92	6,09	5,75	5,98

Zusammensetzung der frischen Schlempekohle.

Woche	1.	2.	3.	4.
K_2O	47,73	46,34	48,97	46,53
Na_2O	4,50	4,80	4,45	4,65
Cl	3,23	3,17	3,84	3,90
Gesamtschwefel als SO_3	8,98	8,65	8,09	8,80
Wasserlösl. Schwefel als SO_3	5,94	6,06	5,35	6,19
Wasserlösl. Sulfidschwefel als SO_3	1,62	1,24	1,39	1,32
Unlöslicher Sulfidschwefel als SO_3	1,42	1,35	1,35	1,29
Wasserunlösliches Mineralisches	6,51	6,43	5,78	5,32
Wasserunlösl. Organisches (Kohlenstoff)	9,72	11,04	9,11	9,68
Trockensubstanz	99,16	98,78	99,35	98,77

Unter Zuhilfenahme dieser Bestimmungsergebnisse ergibt sich folgendes Bild der Wanderung des Schwefels:

	Gesamtschwefel als SO_3 gerechnet in 100 Teilen Asche	auf 100 T. K_2O in der Asche
Ursprünglich in der Melasse	2,31	4,1
In der dünnen Melassenschlempe	7,24	13,3
In der eingedickten Melassenschlempe	11,18	21,3
In der Schlempekohle	8,63	18,0

Der Schwefelgehalt steigt von der Melasse bis zu der eingedickten Schlempe, um in der Schlempekohle wieder zu sinken. Die Zunahme des Schwefels in der dünnen Schlempe erklärt sich durch die Zugabe der Schwefelsäure. Nach den Betriebsausweisen wurden zum Ansäuern der Melasse 5,42 T. SO_3 auf 100 T. Melassenasche oder 9,7 T. auf 100 T. K_2O in der Melassenasche verbraucht. Unter Hinzureihung der bereits in der Melasse enthaltenen Schwefelsäure beträgt ihre Gesamtmenge in der Schlempe 7,73 Proz. auf die Melassenasche gerechnet. Nachdem in der Asche der dünnen Schlempe nur 7,24 Proz. SO_3 gefunden wurden, scheint es, daß im Verlaufe der Gärung ein geringer Schwefelverlust eingetreten ist. Die bedeutende Steigerung des Schwefelgehaltes im Verlaufe der Eindickung der Schlempe ist auf die Einwirkung der Rauchgase aus der stark schwefelhaltigen Brennkohle zurückzuführen. Wenn man nämlich den Gesamtschwefel berechnet, welcher aus der ver-

brannten Brennkohle im Perionofen in die Schlempe übergegangen ist, so findet man 10,61 Proz. auf die Asche der verarbeiteten Melasse gerechnet. Da die Schlempekohle wieder an Schwefel ärmer war, ist anzunehmen, daß ein Teil des während der Eindickung aufgenommenen Schwefels bei der Verkohlung der eingedickten Schlempe in Form von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff u. dgl. wieder entwichen ist.

Das Altern von Spirituosen ist nach Pozzi-Escot (Bull. Assoc. dest. 23, 114) auf eine Oxydation des Alkohols zu Aldehyden und Säuren, auf die Esterbildung des Alkohols mit vorhandenen bez. den gebildeten Säuren und auf die Bildung von Acetalen aus Aldehyden und Alkoholen zurückzuführen.

Trinkbranntweine der Eingeborenen in Indien. Nach H. Mann (Anal. 29, 149) stammen die in Bengal und Assam getrunkenen Branntweine aus den Blüten von Bassia latifolia (Mahua-Branntweine), aus Reis, aus Rückständen der Zuckerfabrikation und aus gering proz. eingeführten Branntweinen. Die Mahuablüten sind besonders zuckerreich und können bis 58 Proz. in der Trockensubstanz enthalten. Bei der Gärung werden stark konzentrierte Lösungen verwendet, so daß wohl selten aller Zucker vergoren wird und bei der langsam verlaufenden Gärung höhere Alkohole in größerer Menge entstehen.

Alkoholwirkung. Nach Versuchen von E. Harnack und J. Laible (Arch. intern. pharmacodyn. 15, 71) am Kaninchen erzeugt Alkohol in kleinen und mittleren Dosen beim Warmblüter eine Steigerung der Wärmeabgabe nebst geringer oder mäßiger Temperaturerniedrigung. Die gleichen Dosen bringen zunächst eine Abnahme der gesamten Wärmeproduktion im Körper hervor. Von der genannten Wärmeproduktion wird mindestens ein beträchtlicher Teil durch die Alkoholverbrennung gedeckt, es findet also während der Stunden der Alkoholwirkung eine nicht unbedeutende Ersparnis an normalem Brennmateriale statt. Diese Wirkung des Alkohols kann für den Menschen unter Bedingungen, wie sie im Leben nicht selten vorkommen, von hohem Wert und Nutzen sein.

Ergin im Motorenspiritus. Nach Altmann (Z. Spirit. 1905, 139) hängt die Löslichkeit des Ergins in Spiritus ab von der Stärke des betreffenden Spiritus und von der Temperatur. Nach Versuchen im Laboratorium der Rütgerswerke löst 1 hl Spiritus bei nachstehender Stärke und Temperatur folgende Mengen Ergin in Litern:

	Spiritusstärke in Vol.-Proz.	93	92,5	92	91	90	89,5	85,5
	Spiritusstärke in Gew.-Proz.	90	89	88	87	86	85	80
Temperatur	+ 17°	380	340	220	180	120	60	29
	+ 0°	220	130	80	65	60	40	20
	— 5°	200	120	65	60	50	30	10
	— 10°	150	100	60	55	45	25	8

1 hl gewöhnlicher Motorenspiritus von 90 Vol.-Proz. mischt sich bei + 17° mit 120 *l* Ergin vollkommen; bei Abkühlung auf 0° können diese 100 *l* Spiritus nur noch 60 *l* Ergin gelöst enthalten, die übrigen 60 *l* müssen sich daher ausscheiden. Eine Abkühlung auf — 10° hat eine Ausscheidung von weiteren 15 *l* Ergin zur Folge. Kann daher bei dem betreffenden Motorenbetrieb der Brennstoffbehälter derartig niedrigen Temperaturen ausgesetzt sein, so empfiehlt es sich, auf 100 *l* Spiritus von vornherein nicht mehr als 45 bis 50 *l* Ergin zuzugeben, falls der Spiritus nicht höher prozentig ist als 90 Vol.-Proz.

Die Metalle angreifenden Stoffe im denaturierten Spiritus sind nach G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1905, 368) besonders die im Holzgeiste enthaltenen Ester. Mit deutschem, österreichischem und amerikanischem Holzgeist wurde 90proz. Feinsprit denaturiert und je zwei Flaschen, in welchen sich blanke Zinkblechstreifen befanden, befüllt; je eine derselben erhielt noch den zur vollständigen Denaturierung nötigen Pyridinzusatz. Außerdem wurde eine Flasche mit dem reinen 90proz. Feinsprit und Zinkstreifen zur Kontrolle hingestellt. Nach 10 Tagen zeigten die Blechstreifen in allen Versuchsflaschen kleine weiße Flecken, und nach 4 Wochen hatte sich in den Flaschen ein weißer Bodensatz gebildet, der beim österreichischen Holzgeist etwas stärker war. Nach weiteren 4 Wochen waren die Metallstreifen stärker angegriffen, und es hatte sich auch mehr Bodensatz gebildet, jedoch konnte jetzt schon beobachtet werden, daß in den Flaschen mit Pyridinzusatz das Metall weniger zerstört war und daß bei dem österreichischen und amerikanischen gegenüber dem deutschen Holzgeist die Einwirkung eine ungleich stärkere gewesen war. Dies trat in den dann folgenden Monaten immer deutlicher hervor, so daß man den deutschen in dieser Hinsicht für den besten, den österreichischen für den schlechtesten der drei vorliegenden Proben ansprechen mußte. — Die Ermittelung des Säuregehaltes der 3 Holzgeistproben geschah in der Weise, daß je 100 cc davon nach dem Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit $^1/_{10}$ N. Natr. titriert wurden:

der deutsche	Holzgeist	erforderte	0,4 cc	= 0,0024 g	Essigsäure
„ österreich.	„	„	2,8 „	= 0,0168 „	„
„ amerikan.	„	„	0,6 „	= 0,0036 „	„

100 cc der einzelnen Holzgeistproben wurden dann in gut verschlossene Erlenmeyerkolben getan, dazu etwas Phenolphthalein und nun Normalnatronlauge hinzugegeben; jedesmal wurde mit dem neuen Zusatz derselben gewartet, bis die rote Farbe verschwunden war. Die Reaktion war als beendet anzusehen, wenn nach 48 Stunden nicht wieder Entfärbung eingetreten war. Auf diese Weise gebrauchten:

100 cc deutscher	Holzgeist	12 cc	Normallauge
100 „ österreich.	„	68 „	„
100 „ amerikan.	„	84 „	„

Der Menge der gebrauchten Lauge entspricht ziemlich der Gehalt an Estern, so daß der österreichische etwa $5^1/_2$- und der amerikanische 7mal soviel davon enthält wie der deutsche. — Wurden die Proben $^1/_2$ Stunde lang gekocht, so gebrauchten je 100 cc der Holzgeistproben des deutschen 17,4 cc Normalnatronlauge, des österreichischen 71 cc und des amerikanischen 87,2 cc. Der Mehrverbrauch der Natronlauge beim Kochen gegenüber dem in der Kälte ist dadurch bedingt, daß durch die Siedehitze nicht nur die Ester gespalten, sondern auch die Aldehyde zersetzt werden, wodurch eine gewisse Menge Alkali gebunden wird. — Der sauer reagierende Holzgeist wurde mit Normalnatronlauge neutralisiert, um die freie Säure zu binden, und dann wieder ebenso viel abdestilliert. Mit dem die Ester noch enthaltenden Destillat wurde 90proz. Feinsprit denaturiert und zwei Flaschen zum Versuch mit blanken Zinkstreifen hingestellt; die eine von diesen hatte noch einen Zusatz von Pyridin erhalten. Die Metallstreifen der ersteren Flasche zeigten bereits nach 48 Stunden, die der zweiten erst nach 96 Stunden weiße Flecken, die im Laufe der Zeit an Größe und Zahl zunahmen. Nach 5 Monaten waren die Bleche stark angegriffen, und auch bei diesen Versuchen zeigte sich wieder, daß das Pyridin verlangsamend auf die Zersetzung wirkt. — Um festzustellen, ob man durch einfache Destillation mit einem Überschuß von Natronlauge esterfreien Holzgeist gewinnen kann, wurden je 200 cc von dem österreichischen und amerikanischen Holzgeist mit je 33 g 24proz. Natronlauge nach 24stündigem Stehen der Destillation unterworfen. Die Natronlauge zerstört nur die Aldehyde und Ester, dagegen bleiben die Acetone und Acetale unverändert. Von jedem Holzgeist wurden 200 cc Destillat wieder gewonnen, von welchem je 100 cc nach Zugabe von etwas Phenolphthalein mit je 1 cc Normalnatron versetzt wurde; die Probe des österreichischen Holzgeistes war nach Wochen noch rot gefärbt, während die Farbe bei dem amerikanischen Holzgeist schon am anderen Tage verschwunden war und dieser bis zum Verbleiben der Rotfärbung noch 3 cc Normalnatron bedurfte, also im ganzen 4 cc Lauge erfordert hatte.

Zur Bestimmung des Fuselgehaltes werden nach E. Beckmann (Z. Unters. 10, 143) 20 cc einer nicht mehr als 20 Vol.-Proz. Alkohol enthaltenden Flüssigkeit in einem Scheidetrichter von etwa 250 cc Inhalt dreimal mit je 20 cc Tetrachlorkohlenstoff einige Sekunden kräftig durchgeschüttelt und die einzelnen Tetrachlorkohlenstoffportionen in einem gleich großen Scheidetrichter vereinigt, die dann ihrerseits mit je 20 cc Wasser zweimal ebenfalls kräftig geschüttelt werden. Die gewaschene Tetrachlorkohlenstofflösung wird dann in eine dickwandige Glasstöpselflasche getan, 2 g Kaliumbisulfat und 1 g Natriumtitrit hinzugefügt und nach dem Durchschütteln einige Minuten stehen gelassen. Die Alkalisalze entfernt man durch Abgießen der Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, indem man den verbleibenden Rest zweimal mit etwas Tetrachlorkohlenstoff nachwäscht und nun die überschüssige salpetrige Säure durch Schütteln mit 20 cc klarer, gesättigter Natriumbicarbonat-

lösung beseitigt. Die Tetrachlorkohlenstofflösung läßt man nun in einen anderen Scheidetrichter in etwa 75 cc konzentrierte Schwefelsäure hineinfließen und gießt das Ganze nach kräftigem Durchschütteln langsam unter Umschwenken über 150 g gestoßenes Eis aus, worauf eine Flüssigkeit von Zimmertemperatur resultiert. Zu dieser Flüssigkeit wird nun Kaliumpermanganat im Überschuß, bei größeren Mengen etwa 100 Proz., bei geringeren bis 0,05 g Amylalkohol und darüber etwa 20 Proz. mehr als erforderlich hinzugegeben und mit Ferroammoniumsulfat zurücktitriert. Die etwa erforderliche Permanganatmenge ist durch eine Vortitration annähernd zu bestimmen, auch läßt man zweckmäßig nach dem Zusatz des Permanganats vor dem Zurücktitrieren desselben 5 Minuten stehen. 1 Mol. Kaliumpermanganat entspricht 5 Mol. Fe = 279,5 der $^5/_2$ Mol. NO_2H bez. $^5/_2$ Mol. Amylalkohol = $^5/_2$ Mol. $C_5H_{11}.OH$ = 220,25. — Die zu verwendende Permanganatlösung muß auf eine Eisenlösung, welche ungefähr 0,002795 g Eisen in 1 cc enthält, eingestellt sein; 1 cc der letzteren ist 0,0022025 g Amylalkohol äquivalent. Ist nun die Untersuchung nach der beschriebenen Abkürzung ausgeführt, so hat man die gefundene Amylalkoholmenge noch mit dem Faktor 1,2048 zu multiplizieren oder, was auf dasselbe hinauskommt, an Stelle des Faktors 0,0022025 den Faktor 0,002654 zu benutzen.

Gleichförmige Untersuchungsverfahren der Spirituosen schlägt E. Barbet (Ann. Brass. 1905; Z. Spirit. 1905, 467) vor.

Zur Bestimmung der höheren Alkohole empfiehlt J. Graftian (Bull. chim. Belg. 19, 28) zwei Abänderungen des Röseschen Apparates.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes durch den Gefrierpunkt ist nach R. Gaunt (Z. anal. 1905, 106) nur bei Konzentrationen bis zu 10 Proz. Alkohol bequem; bei 0 bis 7 Gew.-Proz. Alkoholgehalt dauert, nachdem der Gefrierpunkt des Wassers bestimmt ist, eine Alkoholbestimmung nur 5 Minuten, so daß, wo ein Beckmannscher Apparat zur Verfügung steht, diese Methode allen bisher üblichen vorzuziehen ist.

Untersuchung von Branntwein auf Branntweinschärfen. Nach A. Kickton (Z. Unters. 8, 678) tritt bei der Prüfung auf spanischem Pfeffer bei kleinen Mengen die Blaufärbung mit Schwefelsäure nicht ein, mit etwas größeren Mengen jedoch sofort. Auf Zusatz von einigen Körnchen Zucker trat bei den scharfschmeckenden Ausschüttelungsrückständen der Branntweine allmählich eine kirschrote Färbung ein, die langsam stärker wurde, in gleicher Weise, wie bei geringen Mengen des Ausschüttelungsrückstandes von alkoholischem Capsicumauszug. Eine ähnliche, wenn auch schwächere Reaktion wurde indessen auch mit dem Ausschüttelungsrückstand alkoholischer Kümmelauszüge erhalten, so daß bei kümmelhaltigem Branntwein auch bei brennend schmeckenden Rückständen aus dem Eintreten dieser Reaktion

nicht mit Sicherheit auf die Gegenwart von Capsicum geschlossen werden kann. — Im Handel befindliche Branntweinschärfen, wie „Feuergeist“ und „Poppers Universum“, sind im wesentlichen als alkoholische Capsicumauszüge anzusehen.

Statistik.

Branntweinbrennerei im deutschen Branntweinsteuergebiete 1904/1905: **siehe Seite 364 und 365.**

Steuerfrei wurden 1398486 hl Alkohol verwendet, davon 980015 hl vollständig, 391930 unvollständig denaturiert und 26541 hl ohne Denaturierung. Von den unvollständig denaturierten Branntweinmengen (abgesehen von den zum Verkauf bestimmten) sind abgelassen worden:

	hl Alkohol
Zur Herstellung von Essig sowie von Bleiweiß und essigsauren Salzen (Bleizucker u. dgl.), und zwar nach Denaturierung mit Essig	142607
Zur Herstellung von Essig sowie von Bleiweiß und essigsauren Salzen (Bleizucker u. dgl.), und zwar nach Denaturierung mit Tieröl	8085
Zur Herstellung von Brauglasur	1403
Zum Appretieren von Gummizeugen	305
Zur Herstellung von Celluloid	25892
„ „ „ synthetischem Campher	96
„ „ „ Aether (Schwefeläther)	80660
„ „ „ Brom-(Chlor-, Jod-)silber-Gelatine und ähnlichen Zubereitungen, sowie von photographischen Papieren und Trockenplatten	546
Zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler	132
„ „ „ Essigäther	1051
„ „ „ Klebegummi-Präparaten	180
„ „ „ Zaponlack	40
„ „ „ Verbandstoffen	447
„ „ der übrigen im § 4 unter d der Bfr.-O. genannten Erzeugnisse	55986
Zur Herstellung von Chloroform	267
„ „ „ Jodoform	400
„ „ „ Bromäthyl	181
„ „ „ Farblacken	2949
„ „ „ Stempelfarben	555
„ „ „ Tinten	27
„ „ „ Bettstreichwachs	6
„ Speisung von Gasierlampen	130
Zum Appretieren von Seidenbändern	304
Zur Reinigung von Bijouterien	27
Zur Herstellung von Lacken aller Art und Polituren	48089
„ „ wissenschaftlicher Präparate zu Lehrzwecken	57
„ „ von Natronseifen	1988
„ „ „ Wollfetten (Lanolin)	976
Zu anderen Zwecken	1685

Menge der wichtigsten zur Branntwein

Direktivbezirke	Kartoffeln hk	Roggen hk	Gerste hk	Mais und Dari hk	Anderes Getreide und Hülsenfrüchte hk	Melasse hk
Ostpreußen	1 376 394	7 236	63 532	2 233	815	—
Westpreußen	2 642 305	2 131	72 643	3 847	5 392	—
Brandenburg	4 127 129	12 974	137 549	32 010	7 944	—
Pommern	3 873 467	43 742	163 827	30 055	25 042	—
Posen	4 648 262	15 139	158 797	21 832	7 315	—
Schlesien	3 566 346	47 193	173 918	65 876	30 691	74 133
Prov. Sachsen	1 098 420	21 837	61 937	26 952	5 669	122 498
Schleswig-Holstein	15 500	27 987	102 592	121 014	24 044	—
Hannover	47 560	205 433	102 511	74 480	14 075	57 276
Westfalen	397	350 937	154 481	136 549	18 280	—
Hessen-Nassau	88 211	26 786	9 772	3 888	318	—
Rheinland	14 112	201 518	87 274	152 587	4 127	—
Hohenzollern	424	558	278	560	365	—
Preußen	21 498 527	963 471	1 289 111	671 883	144 077	253 895
Bayern	1 194 819	38 693	125 796	150 831	5 178	—
Kgr. Sachsen	1 070 315	28 396	88 387	42 177	6 232	686
Württemberg	63 303	16 468	21 513	86 435	14 870	53 961
Baden	88 791	35 573	74 063	79 744	6 743	44 367
Hessen	162 774	612	7 375	7 607	107	—
Mecklenburg	328 213	9 962	14 353	2 215	1 564	—
Thüringen	58 672	197	2 222	77	225	—
Oldenburg	141	17 947	5 954	10 722	627	—
Braunschweig	63 011	5 931	5 910	559	7 964	20 206
Anhalt	254 218	475	8 469	614	315	27 518
Lübeck	—	5 923	1 536	—	—	—
Bremen	—	3 488	1 456	2 413	—	—
Hamburg	—	16 031	43 772	45 401	3 030	12 113
Elsaß-Lothringen	23 693	3 658	704	693	636	—
Überhaupt im Betriebsjahre 1904/05	24 806 477	1 146 825	1 690 621	1 100 871	191 568	412 740
Dagegen 1903/04	26 312 574	1 084 178	1 672 154	846 582	174 125	363 041

rzeugung verwendeten Stoffe.

Kir-schen	Zwetsch-gen	Sonsti-ges Steinobst	Kern-obst	Abge-fallenes Kernobst (Fallobst) und Kernobst-treber	Nicht gewässerte Wein-treber	Ge-wässerte Wein-treber	Braue-rei-abfälle	Trauben-wein
hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl
—	—	—	—	—	—	—	—	456
—	—	—	—	—	—	—	—	665
—	136	—	—	—	16	—	—	1 013
—	—	—	—	—	—	—	—	36
—	—	—	—	—	—	—	—	398
—	—	—	—	—	—	—	—	3 845
—	5	—	—	—	628	—	—	193
—	—	—	—	—	—	—	—	118
—	—	—	—	—	—	—	3 198	75
—	—	—	—	—	—	—	—	966
147	3 988	—	—	—	5 435	42	8 396	2 133
394	14 625	113	6 608	53 228	54 823	833	1 530	5 254
355	285	7	148	327	—	—	235	—
896	19 039	120	6 756	53 555	60 902	875	13 359	15 152
1 500	58 036	807	12 290	16 222	54 733	5 771	24 452	4 412
—	—	—	77	—	—	38	4 798	1 708
7 953	16 179	1 302	9 547	38 498	46 367	13 177	6 759	2 182
19 727	81 523	22 910	5 396	57 772	69 178	5 736	18 009	687
142	10 320	67	5	9	13 843	80	8 087	1 759
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	17	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	109	—	—	—	—	125
—	—	—	—	—	—	—	—	87
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
24 719	103 501	78 391	24 780	46 307	252 094	33 144	358	3 027
54 937	238 615	98 597	58 960	212 363	497 117	58 821	75 822	29 139
87 004	74 731	29 406	12 411	75 331	339 581	136 955	81 456	18 763

Übersichten der Ergebnisse früherer Jahre. Rohstoffverbrauch in den Brennereien.

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Verarbeitete Stoffe								
	Kartoffeln	Getreide und alle übrigen mehligen Stoffe	Melasse, Rüben und Rübensaft	Brauereiabfälle, Hefenbrühe	Kernobst und Kernobsttreber	Steinobst	Obst- und Traubenwein	Weinhefe, Weintreber	Sonstige Stoffe
	t	t	t	hl	hl	hl	hl	hl	hl hk*)
1895/96	2 210 370	330 694	43 066	182 737	120 064	227 114	30 424	244 756	48 230 (* 9 110
1896/97	2 116 139	314 337	44 540	165 274	60 537	196 778	32 057	529 746	84 584 (* 4 049
1897/98	2 261 195	333 040	46 970	128 260	105 523	192 949	26 665	374 456	88 281 (* 677
1898/99	2 585 823	345 925	34 986	115 992	103 685	230 370	28 204	266 707	78 246 (* 447
1899/1900	2 501 843	346 754	34 554	108 951	86 434	220 587	29 291	372 870	83 785 (* 644
1900/01	2 789 892	368 720	29 843	87 665	365 671	732 557	38 655	596 708	82 624 (* 1 172
1901/02	3 088 308	361 655	32 304	81 887	87 077	506 597	38 829	520 273	79 705 (* 1 557
1902/03	2 367 175	351 884	34 501	85 462	118 156	128 930	24 286	386 765	77 620 (* 1 609
1903/04	2 631 257	379 846	36 312	86 061	87 742	191 141	20 996	534 099	86 113 (* 1 037
1904/05	2 480 648	414 451	41 274	80 393	271 323	392 149	32 990	619 276	113 748 (* 1 072

Erzeugung der Brennereien.

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Es wurden erzeugt hl Alkohol							
	in Brennereien, die hauptsächlich verarbeiteten							in den Brennereien überhaupt
	Kartoffeln		Getreide		andere Stoffe (gewerbl. Br.)	Melasse	andere nichtmehlige Stoffe	
	landwirtschaftlichen	gewerblichen	landwirtschaftlichen	gewerblichen				
1895/96	2 650 397	4926	202 623	326 960	354	122 285	26 103	3 333 648
1896/97	2 393 598	4681	224 721	320 845	272	127 794	28 594	3 100 505
1897/98	2 546 368	4496	251 828	325 434	294	134 202	25 268	3 287 890
1898/99	3 101 705	5029	245 681	335 263	387	102 889	24 615	3 815 569
1899/1900	2 942 765	5226	246 292	352 414	249	94 734	26 140	3 667 820
1900/01	3 296 705	6075	249 476	364 273	719	83 797	50 815	4 051 860
1901/02	3 511 895	7276	230 804	363 373	312	88 728	36 520	4 238 908
1902/03	2 642 772	7180	247 390	378 395	146	88 124	18 927	3 382 935
1903/04	3 039 883	5722	287 448	405 035	102	92 838	23 271	3 854 299
1904/05	**2 871 671**	**5673**	**326 143**	**439 584**	**161**	**107 950**	**36 270**	**3 787 450**

Branntweinverbrauch.

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	An Alkohol wurden					
	gegen Entrichtung der Verbrauchsabgabe oder des Eingangszolles in den freien Verkehr gesetzt:				zu gewerblichen u. s. w. Zwecken steuerfrei verabfolgt:	
	inländischer Branntwein [1])	ausländischer Branntwein	zusammen	auf den Kopf der Bevölkerung	zusammen	auf den Kopf der Bevölkerung
	hl			l	hl	l
1895/96	2 248 422	38 037	2 286 459	4,4	808 279	1,5
1896/97	2 244 490	36 273	2 280 763	4,3	867 458	1,6
1897/98	2 258 845	35 901	2 294 746	4,2	889 433	1,6
1898/99	2 408 949	37 001	2 445 950	4,4	989 966	1,8
1899/1900	2 374 520	75 238	2 449 758	4,4	1 043 133	1,9
1900/01	2 402 787	14 588	2 417 375	4,3	1 155 869	2,0
1901/02	2 375 778	23 405	2 399 183	4,2	1 110 050	1,9
1902/03	2 326 547	26 306	2 352 853	4,0	1 278 712	2,2
1903/04	2 326 424	25 498	2 351 922	4,0	1 391 895	2,4
1904/05	2 202 679	26 247	2 228 926	3,7	1 398 486	2,3

1) Abzüglich der gegen Vergütung der Verbrauchsabgabe ausgeführten Trinkbranntweine und Branntweinfabrikate. — Der Reinertrag der Steuern betrug 134 331 367 Mark.

Österreich. In der Betriebsperiode 1903/04 (vom 1. Sept. 1903 bis 31. Aug. 1904) wurden in den der Produktionsabgabe unterliegenden Brennereien 17 715 hl und in den der Konsumabgabe unterliegenden Brennereien 1 458 969 hl, zusammen also 1 476 684 hl r. A., in Ungarn 66 491 bez. 1 046 195, zusammen also 1 112 686 hl r. A. erzeugt.

Frankreich (im Betriebsjahre vom 1. Okt.):

Gewerbliche Brennereien:

	1904/1905	1903/1904
Erzeugung von Alkohol aus		
Wein	266 591 hl	32 522 hl
Obstwein	77 039	4 141
Trebern	92 583	34 220
mehligen Stoffen . .	587 886	368 562
Rüben	846 346	1 084 163
Melasse	469 669	639 527
anderen Stoffen . . .	1 241	153
Gesamterzeugung	2 341 355 hl	2 163 288 hl
Einfuhr	174 158 hl	112 911 hl
Bestände aus dem Vorjahre	425 512	501 403
Zusammen	2 941 025	2 777 602
Ausfuhr	305 225	287 669
Bleiben zum Inlandsverbrauch	2 635 800	2 489 933

Eigenbrenner (bouilleurs de cru) (nach Schätzung):

	1904/1905	1903/1904
Erzeugung von Alkohol aus		
Wein	201 hl	157 hl
Obstwein	910	93
Trebern	86 432	37 187
Gesamterzeugung	87 543	37 437

Es wurden an reinem Alkohol erzeugt in den Betriebsjahren:

1895/96	2 108 814 hl
1896/97	2 028 022
1897/98	2 263 744
1898/99	2 533 925
1899/1900	2 641 505
1900/01	2 799 543
1901/02	2 026 212
1902/03	1 729 652
1903/04	2 200 725
1904/05	2 428 898

Großbritannien. Die Menge des zu Genußzwecken verwendeten inländischen Branntweins belief sich im J. 1904/05 auf 33 158 000 Gallonen Normalstärke (à 2,61 *l* r. A.). Unter Hinzurechnung des eingeführten kolonialen und ausländischen Branntweins ergibt sich ein Verbrauch von 0,93 Gallonen auf den Kopf der Bevölkerung. Die Menge des im Vereinigten Königreich erzeugten Branntweins betrug in den Jahren 1894/95 bis 1904/05:

Jahr, endigend am 31. März	England	Schottland	Irland	Zusammen
	Gallonen Normalstärke (à 2,61 Liter r. A.)			
1894/1895	9 954 964	22 235 958	12 679 435	44 870 357
1899/1900	12 966 941	31 798 465	14 480 871	59 246 277
1900/1901	12 603 311	30 196 016	14 221 520	57 020 847
1901/1902	12 438 596	29 973 193	12 780 535	55 192 324
1902/1903	11 295 563	26 007 569	12 441 298	49 744 430
1903/1904	11 694 851	27 110 977	13 010 772	51 816 600
1904/1905	12 156 652	25 185 235	11 798 155	49 140 042

Zur Herstellung von Branntwein wurden in dem am 30. September 1904 abgelaufenen Betriebsjahre schätzungsweise folgende Stoffe verwendet: Malz 1 211 175 Quarter (à 2,91 hl), ungemälztes Getreide 1 207 913 Quarter, Reis 156 Cwts. (à 50,8 k), Melasse 854 710 Cwts., Zucker 5198 Cwts., andere Stoffe 9485 Cwts.

Italien:

	Produktion	Ausfuhr	Einfuhr
		Menge in hl zu 100°	
1890	177 950	10 071	47 175
1895	156 217	12 582	10 231
1900	201 490	13 925	12 215
1901	199 308	13 777	14 473
1902	172 972	15 432	45 904
1903	192 177	18 940	37 809

Schweden. Die Alkoholerzeugung betrug in den Betriebsjahren:

1894/95	von 127 Brennereien	34 557 892 *l*	à 50 Proz.
1899/1900	„ 131 „	45 088 753 „	„
1900/01	„ 127 „	45 866 202 „	„
1901/02	„ 135 „	49 335 808 „	„
1902/03	„ 136 „	37 293 761 „	„
1903/04	„ 137 „	38 035 596 „	„

An Rohstoffen wurden zur Branntweinbereitung verarbeitet:

	1903/1904	1902/1903
Weizen	319 335 k	482 407 k
Roggen	5 261 572 „	6 611 780 „
Gerste	9 960 910 „	8 886 051 „
Mischgetreide . . .	4 845 390 „	4 974 534 „
Hafer	396 567 „	115 378 „
Mais	3 624 037 „	1 791 365 „
Buchweizen . . .	177 755 „	163 375 „
Getreide überhaupt	24 585 566 k	23 025 250 k
Kartoffeln	1 529 329 hl	1 586 650 hl
Rüben	193 979 „	236 518 „
Melasse	4 626 401 k	2 902 785 k
Stärke	375 247 „	374 748 „

In Schweden wird viel dünnes Bier (Svagdricka) getrunken, welches nach den Untersuchungen der Kgl. Malzsteuerkommission im J. 1895 einen

Alkoholgehalt von durchschnittlich 1,1 Proz. und im J. 1902 von 0,98 Proz. hatte, also in abgerundeter Zahl 1 Proz.

Jahr	Verbrauch von Malzgetränken aller Art („Bier") nach Alcoholic Beverages hl	Porter hl	Bier hl	Konsum an dünnem Bier (kann nicht als Bier gerechnet werden) hl
1896	2 102 000	35 091	1 156 801	910 037
1897	2 253 000	36 394	1 185 113	1 031 244
1898	2 531 000	45 317	1 264 021	1 221 301
1899	2 958 000	44 356	1 374 668	1 539 439
1900	2 894 000	43 588	1 341 287	1 509 035
1901	3 125 000	43 589	1 364 806	1 716 618
1902	2 941 000	44 600	1 316 435	1 579 737

Der Konsum von Branntwein, Wein und Bier in Schweden.

Jahr	Branntwein (Alkoholgehalt 50 Proz.)		Wein		Malzgetränke (dünnes Bier nicht mitgerechnet)		Berechneter Konsum von Alkohol pro Kopf der Bevölkerung [1])
	hl	Liter pro Kopf	hl	Liter pro Kopf	hl	Liter pro Kopf	Liter
1885	393 641	8,44	28 740	0,62	1 032 261	22,13	5,17
1890	334 780	7,00	28 738	0,60	1 278 327	26,74	4,63
1895	334 581	6,83	23 286	0,48	1 513 990	30,93	4,70
1896	355 841	7,20	30 084	0,61	1 403 426	28,40	4,80
1897	370 595	7,43	31 995	0,64	1 474 317	29,57	4,96
1898	406 801	8,10	—	—	1 593 225	31,60	5,31
1899	433 432	8,60	—	—	1 790 445	35,20	5,71
1900	445 154	8,70	—	—	2 011 365	39,30	5,92
1901	445 389	8,70	—	—	1 987 863	38,60	5,89
1902	406 197	7,80	—	—	1 953 252	37,70	5,41
1903	389 050	7,50	—	—	1 878 162	36,00	5,29

1) Für den Wein ist ein Durchschnittsalkoholgehalt von 10 Proz. und für das Bier ein solcher von 4 Proz. angenommen worden.

Bulgarien. Die Alkoholerzeugung betrug (angeblich) in den Jahren:

1895 . . .	3 356 029 *l*	1899 . . .	6 287 575 *l*
1896 . . .	1 816 958 „	1900 . . .	1 972 933 „
1897 . . .	214 980 „	1901 . . .	2 931 288 „
1898 . . .	5 950 585 „	1902 . . .	3 221 120 „

1903 . . . . . 3280842 *l*.

Branntwein in den Vereinigten Staaten. Nach dem Statistical Abstract of the United States gestaltete sich der Verbrauch von Branntwein (Normalstärke von 0,929 spezifischem Gewicht) in den Vereinigten Staaten von Amerika:

Jahr	Inländische Produktion		Einfuhr zum Verbrauch	Gesamtverbrauch	Verbrauch pro Kopf
	aus Obst	andere			
	In Millionen Gallonen (à 3,8 l)				Gallonen
1885	1,5	68,5	1,4	71,4	1,27
1890	1,5	84,7	1,6	87,8	1,40
1895	1,1	76,1	1,5	78,7	1,14
1900	1,4	94,3	1,7	97,4	1,25
1901	1,5	100,0	1,9	103,4	1,31
1902	1,4	101,2	2,2	107,8	1,36
1903	1,5	113,7	2,4	117,6	1,46
1904	1,6	116,8	2,7	121,1	1,48

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

Tierische Faserstoffe.

Entfetten und Reinigen von Rohwolle mittels Tetrachlorkohlenstoffs. Nach Délainage Verviétois Peltzer & Cp. (D. R. P. Nr. 160375) wird zum Entfetten der Rohwolle Tetrachlorkohlenstoff als nicht feuergefährliches Mittel verwendet und zu dessen vollständiger Wiedergewinnung die Eigenschaft einer den Tetrachlorkohlenstoff absorbierenden Substanz, z. B. des Fettes, benutzt, um aus dem Gemenge von Luft und Tetrachlorkohlenstoffdämpfen letztere auszulösen und zurückzuhalten. Hierdurch werden die letzten Spuren des Lösungsmittels aus derjenigen Luft, welche zur Trocknung der entfetteten Wolle gedient hat, zurückgewonnen, ohne daß ein Vakuum oder Dampf notwendig wären. Wird als absorbierende, fetthaltige Substanz Rohwolle selbst verwendet, so hat das Verfahren den Vorteil, daß gleichzeitig mit der Wiedergewinnung des Tetrachlorkohlenstoffs ein Vorentfetten und Vorreinigen der Rohwolle erzielt wird. — Die zu entfettende und zu reinigende Wolle wird in einen mit einem durchlöcherten inneren Boden *2* (Fig. 22 S. 374) und durch einen Deckel verschließbaren Behälter *1* eingefüllt, welcher durch die mit einem Absperrventil *16* versehene Rohrleitung *4* mit einer Pumpe *3* in Verbindung steht, dessen Speiserohr *6* in einen unterhalb des Apparates angebrachten, luftdicht verschlossenen, zur Aufnahme des wiedergewonnenen Tetrachlorkohlenstoffs dienenden Behälter *5* hineinragt. An den oberen Teil des Behälters *1* ist ein mit einem Absperrventil *7* versehenes Rohr *8* angeschlossen, welches zu dem Destillationsapparat *9* führt. Der letztere steht mit einem Kondensations- oder Kühlapparat *10* und dieser wieder mit einem luftdicht abgeschlossenen Behälter *11* in Verbindung, welcher durch das an seinen oberen Teil angeschlossene Rohr *12* mit dem Behälter *5* und durch das am Boden befindliche Rohr *13* mit dem Speiserohr *6* der Pumpe *3* verbunden ist. An dem am Behälter *1* vorgesehenen Ansatzrohre *14*, an welches die Leitung *4* angeschlossen ist, ist noch eine nach dem Behälter *5* führende Rohrleitung *15* angebracht und in die

letztere ein Kühlapparat *17* eingeschaltet. — An das Ansatzrohr *20* sind außerdem Rohrleitungen *18* und *19* angeschlossen, von welchen das mit einem Ventil *24* versehene Rohr *18* durch eine Heizvorrichtung *39*

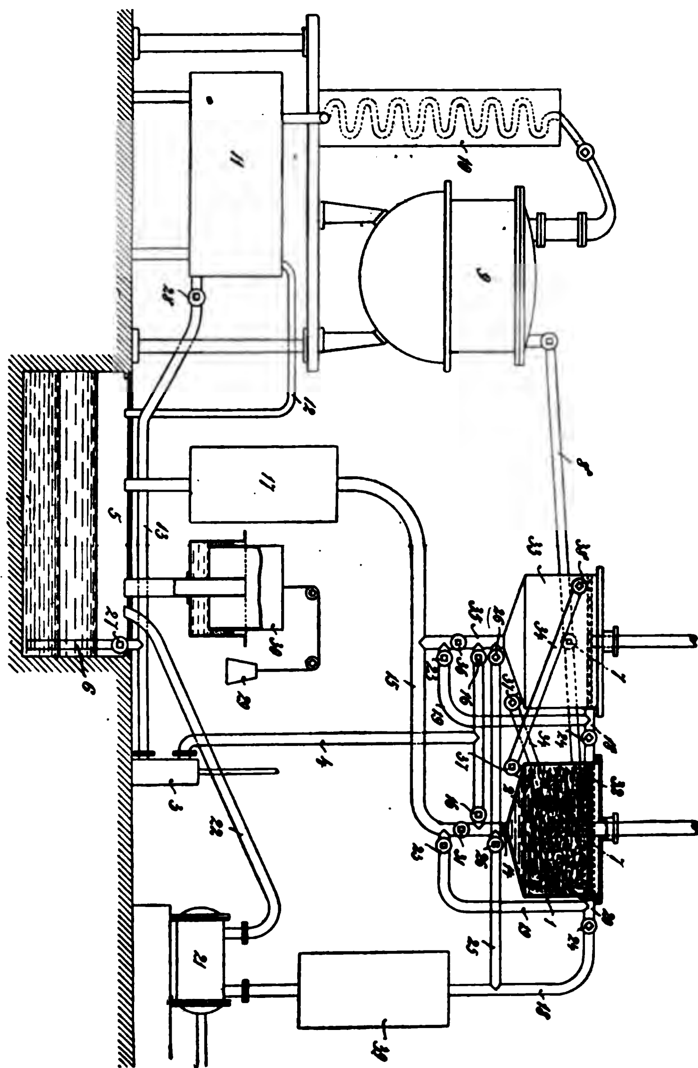


Fig. 22.

hindurchgeführt und mit einer Luftpumpe *21* verbunden ist, welche durch das Rohr *22* mit dem Behälter *5* in Verbindung steht. Die mit einem Absperrventil *23* versehene Rohrleitung *19* ist an die Rohrleitung *15*

und die Rohrleitung *18* durch ein mit einem Ventil *26* versehenes Rohr *25* an den Rohransatz *14* des Behälters *1* angeschlossen. Am Boden des Destillationsapparates *9* ist ein Ablaufrohr für die in dem Apparat zurückbleibenden Fettprodukte vorgesehen. — In dem Behälter *5* befindet sich unter Wasserabschluß der wiedergewonnene Tetrachlorkohlenstoff. Sind alle Ventile in den verschiedenen Rohrleitungen geschlossen und ist der Behälter *1* mit Wolle gefüllt, so wird durch Öffnen des in die Rohrleitung *4* eingeschaltenen Ventils *16* die Pumpe *3* mit dem Behälter *1* in Verbindung gesetzt, so daß bei geöffnetem, in das Speiserohr *6* eingeschalteten Ventil *27* und Ventil *7* der Tetrachlorkohlenstoff aus dem Behälter *5* in den Behälter *1* hineingepreßt wird. Hierbei kann die in dem Behälter *5* sich befindende Tetrachlorkohlenstoffmenge so bemessen sein, daß sie dem Volumen des mit Wolle gefüllten Behälters *1* entspricht. Ist der Behälter *1* mit Tetrachlorkohlenstoff aus dem Behälter *5* gefüllt, so wird das Ventil *27* geschlossen, das in die Leitung *13* eingeschaltete Ventil *28* geöffnet und durch die Pumpe *3* nunmehr frischer Tetrachlorkohlenstoff aus dem Behälter *11* in den Behälter *1* derartig hinübergedrückt, daß bei geöffnetem Ventil *7* der aus dem Behälter *1* oben austretende, das Wollfett gelöst enthaltende Tetrachlorkohlenstoff in den Destillationsapparat *9* übergeführt wird, in welchem er abdestilliert und in den Kühlapparat *10* übergeführt wird, um aus dem letzteren in den Behälter *11* zu fließen. Der Luftausgleich in der Apparatur erfolgt durch das Rohr *12* und die an den Behälter *5* angeschlossene, gasometerähnliche Luftdruckregelvorrichtung *29*, *30*. — Ist die in dem Gefäß *1* befindliche Wolle durch den von unten nach oben hindurchströmenden Tetrachlorkohlenstoff völlig entfettet, so wird unter Schluß der Ventile *16* und *28*, sowie des in die Leitung *8* eingeschalteten Ventiles *7* die Rohrleitung *15* durch Öffnen des Ventiles *31* mit dem Behälter *1* verbunden, so daß beim Niederführen des darin vorgesehenen Kolbens *32* die Wolle ausgepreßt wird und der freiwerdende Tetrachlorkohlenstoff durch die Leitung *15* und den Kühlapparat *17* in das Sammelgefäß *5* fließt. — Nachdem so die größte Menge des Tetrachlorkohlenstoffs aus der Wolle entfernt ist, wird das in die Rohrleitung *18* eingeschaltete Ventil *24* geöffnet und die Luftpumpe *21* in Bewegung gesetzt, wonach durch die letztere aus dem Behälter *5* die oberhalb des Wassers befindliche Luft angesaugt und durch die Rohrleitung *18* unter Erwärmung in dem Erhitzer *39* auf die Verflüchtigungstemperatur des Tetrachlorkohlenstoffes vorgewärmt wird. Diese vorgewärmte Luft durchströmt alsdann den Behälter *1* von oben nach unten, sättigt sich dabei mit Tetrachlorkohlenstoff und wird durch das Rohr *15* wieder abgesaugt. Der von der Luft aufgenommene Tetrachlorkohlenstoff wird beim Durchgang des Gasgemenges durch den Kühlapparat *17* kondensiert und durch den Wasserspiegel hindurch im Behälter *5* gesammelt, während die Luft selbst entsprechend ihrer Temperatur noch immer Tetrachlorkohlenstoff enthält und durch den Behälter *5* hindurch mit Hilfe des Rohres *22* und der Pumpe *21* wieder in den Kreislauf ein-

geführt wird. — Um zur Entfernung der letzten Reste von Tetrachlorkohlenstoff aus der in dem Behälter *1* befindlichen extrahierten Wolle zum Schluß durch diesen völlig tetrachlorkohlenstofffreie Luft ohne Verluste an Lösungsmitteln hindurchführen zu können, ist neben dem Behälter *1* noch ein in derselben Weise ausgeführter Behälter *33* angeordnet, welcher durch das an den Boden des Behälters *1* sich anschließende, mit zwei Ventilen *37*, *38* versehene Rohr *34* mit dem oberen Teil des Behälters *1* so verbunden ist, daß beim Hindurchschicken der aus dem Behälter *5* angesaugten und im Überhitzer *39* vorgewärmten Luft durch den Behälter *1* von oben nach unten die Luft bei geschlossenem Ventil *31* und bei geöffneten Ventilen *37*, *38* nicht direkt durch die Rohrleitung *15* in den Behälter *5*, sondern zuerst durch den zweiten Behälter *33* geführt wird. Um dies zu ermöglichen, ist Gefäß *33* durch den Rohransatz *35* bei geöffnetem Ventil *36* mit der Rohrleitung *15* in Verbindung zu bringen. Der Behälter *33*, an dessen Stelle selbstverständlich auch mehrere hintereinander angeordnet sein können, ist mit einer Filtermasse gefüllt. Diese enthält eine Substanz, welche den Tetrachlorkohlenstoff zu absorbieren vermag, so daß durch das Rohr *15* nunmehr nur vollkommen vom Tetrachlorkohlenstoff befreite Luft nach dem Behälter *5* und damit auch, so lange als nötig, im Kreislauf durch Gefäß *1* geführt wird. Benutzt man zum Füllen von Behälter *33* Rohwolle selbst, so wird ein Vorentfetten und Vorreinigen derselben durch den absorbierten Tetrachlorkohlenstoff erzielt. Nach dem neuen Verfahren wird also eine vollständige Wiedergewinnung des Tetrachlorkohlenstoffs innerhalb eines geschlossenen Prozesses bewirkt. — Um die so vorbehandelte Wolle in dem Behälter *33* vollkommen zu entfetten, ist der letztere genau wie der Behälter *1* durch passende Rohrleitungen mit der Luftpumpe *21*, Druckpumpe *3*, dem Behälter *5* und dem Destillationsapparat *9* verbunden. Seine Handhabung ist die gleiche wie die von Behälter *1*. Das Reinigen der nach Beendigung der Extraktion u. s. w. aus dem Behälter *33* abziehenden Luft vom Tetrachlorkohlenstoff wird hierbei in derselben Weise, wie oben beschrieben, vorgenommen, indem die zu reinigende Luft nunmehr durch den Behälter *1* hindurchgeführt wird, welcher mit frischer Wolle beschickt ist.

Gerberwolle und Schurwolle. Nach Versuchen von S. Kapff und E. Mundorf (D. Wollen. 36, 1503) haben das Töten der Schafe, Einsalzen der Felle und Entwollen nach dem Schwitzverfahren oder mittels Schwefelnatriums keinerlei Nachteile für die Wolle, so daß Gerberwollen den Schurwollen gleichwertig sind. Wenn Unterschiede vorkommen, so rühren diese daher, daß Gerberwollen im allgemeinen kürzer als Schurwollen sind, da sie meist eine kürzere Wachsdauer hatten. Selbstverständlich gibt es auch Gerberwollen, die durch unrationelle Behandlung, wie z. B. das Kalkverfahren, minderwertig gemacht worden sind.

Natriumbisulfat als Carbonisiermittel wird empfohlen (Österr. Woll. 1905). Während man die Säureflotte unter normalen

Verhältnissen nicht über 4° Bé. einstellt, ist die Bisulfatflotte 6 bis 7° Bé. stark zu nehmen und sind für diese Stärke 7,5 bis 8 k Bisulfat auf 1 hl Wasser notwendig. Im übrigen verfährt man wie beim Carbonisieren mit Säure, nur hat sich ein etwas längeres Verweilen, bis zu ³/₄ Stunden, im Carbonisierbad als vorteilhaft erwiesen, hierdurch wird die Carbonisierwirkung eine intensivere, ohne daß das Material irgend welchen Nachteil erleidet. Von Einfluß auf die Carbonisierwirkung ist auch ein mehrfaches Durchführen des Materials zwischen Quetschwalzen während des Einweichens im Bottich. Dadurch erreicht man, daß das Carbonisiermittel in innigere Berührung mit den zu zerstörenden Vegetabilien kommt. Die Temperatur im Carbonisierraum soll 100° betragen, doch kann hier, wie auch bei der Säurecarbonisierung, die Temperatur in dem Maße vermindert werden, wie der Aufenthalt des Materials in der Carbonisierkammer verlängert bez. der Durchführung durch letztere verlangsamt wird. — Durch die Gegenwart eines Alkalis ist die Acidität der Carbonisierflotte schon an sich bedeutend gemildert, daher muß jede weitere Zuführung von Alkali zur Carbonisierflotte vermieden werden. Eine solche findet aber statt, wenn die zum Carbonisieren gelangende Wolle nicht frei von alkalischen Rückständen aus der Wäsche ist. Die Stärke des Bades geht dann entsprechend der Menge des hinzutretenden Alkalis zurück und zwar sehr schnell, schon während des Einweichens. Um mit Bisulfat erfolgreich zu carbonisieren, achte man darauf, daß das Material gründlich rein von Alkalirückständen ist. — Eine auffallende Erscheinung bei der Bisulfatcarbonisation ist, daß die Pflanzenteile zwar vollständig mürbe werden und sich bequem zerreiben lassen, daß sie aber trotzdem ihre natürliche Farbe beibehalten und niemals (auch bei wesentlich verstärkter Carbonisierflotte nicht) im eigentlichen Sinne verbrennen bez. schwarz werden, wie dies beim Carbonisieren mit Säure der Fall ist. Es findet demnach eine vollständige Wasserentziehung wie beim Carbonisieren mit Säure und wie sie überhaupt jede chemische Verbrennung bedingt, nicht statt. Dieser Umstand kommt vornehmlich beim Carbonisieren reinweißer oder hellfarbiger Waren zu gut, die, wenn mit Säure carbonisiert, durch die verkohlten Rückstände zuweilen beschmutzt werden. Außerdem wird weiße oder hellfarbige Ware, wenn sie mit Bisulfat carbonisiert wird, auch weniger gelb oder trübe. — Die unvollkommene Verkohlung der Pflanzenteile hat aber insofern wieder ihre Schattenseite, als die direkt nach der Carbonisation vollständig zerstörten und leicht zerreibbaren Kletten sich unter gewissen Bedingungen zuweilen wieder erholen, d. h. wieder zäher und widerstandsfähiger werden, so daß sie vereinzelt selbst dem mechanischen Zerreibungsprozeß durch Walke und Rauherei widerstehen und in der Ware zurückbleiben. So kommt es, daß man beim Carbonisieren mit Bisulfat häufiger als sonst nicht ganz noppenfreie Stücke erhält. Der Übelstand tritt vornehmlich in dem Fall ein, wenn das Material nach dem Carbonisieren bei feuchter Witterung längere Zeit liegen gelassen wird, ehe die zerstörten Pflanzenteile zerkleinert und ausgestaubt werden.

Sie ziehen dann Feuchtigkeit aus der Luft an, und die gelockerten Teilchen verdichten sich wieder. Derselbe Fall tritt natürlich ein, sobald das carbonisierte Material naß wird, sonach auch beim Neutralisieren. Die zerstörten Noppen werden dann zu einer breiigen Masse, die sich später beim Trocknen verhärtet. Lose Wolle nimmt man durch den Carbonisierwolf. Stoffe werden vor dem Neutralisieren trocken auf einer sog. Reibmaschine oder auf der Waschmaschine durchgenommen. Dann erst wird neutralisiert. Diejenigen Stoffe, welche kräftig gewalkt und gerauht werden, carbonisiert man als Loden und neutralisiert hierauf, ohne mechanische Zerreibung der Kletten, sofort. Sind die Kletten gehörig mürbe, so werden sie durch Walken und Rauhen vollständig ausgerieben, und es wird nur in Ausnahmefällen nötig, einzelne rückständige Noppen, die auch dann noch leicht zerbröckeln, mit dem Plüßeisen zu entfernen. Stoffe ohne Strich (Melton, Cheviot u. s. w.) behandelt man vor dem Neutralisieren kurze Zeit trocken auf der Reibmaschine oder Waschmaschine. Zum Neutralisieren des mit Bisulfat carbonisierten Materials sind bedeutend schwächere Laugen nötig als für säurecarbonisiertes Material. Es bedarf meistens nur einer 1 bis $1^1/_2{}^0$ Bé. starken Sodalösung, um eine vollständige Neutralisierung herbeizuführen. Man kann auch eine schwache ammoniakalische Lösung verwenden. Auch die Zeitdauer des Neutralisierens kann infolgedessen wesentlich beschränkt werden. Man spült das carbonisierte Material zuerst kurze Zeit mit reinem Wasser, setzt dann etwas schwache Sodalauge oder Ammoniaklösung zu, läßt $^1/_4$ bis $^3/_4$ Stunden darin gehen und wäscht mit reinem Wasser nach. — Beim Carbonisieren mit Natriumbisulfat kommt hauptsächlich die Schonung des Materials, Wolle oder Ware in Betracht. Wolle, welche mit einem, wenn auch vorherrschend sauren Salz behandelt wurde, bleibt mehr geschont als mit Säure behandelte Wolle. Mit Bisulfat carbonisierte Wollen, Kämmlinge u. dgl. besitzen ein weicheres Gefühl, weißere Farbe und bessere Festigkeit als mit Säure carbonisierte. Gerade für loses Material ist die Carbonisierung mit Bisulfat sehr geeignet, da bei demselben das Entstäuben vor dem Neutralisieren leichter durchführbar ist, als bei Geweben, obwohl es auch bei letzteren keine großen Schwierigkeiten macht. — Gleich günstige Resultate wie an loser Wolle ergibt Natriumbisulfat auch bei der Stoffcarbonisation. Wenn man von Stücken gleicher Beschaffenheit und Herstellung einige mit Schwefelsäure, die anderen mit Bisulfat im Loden carbonisiert und sie in der Fabrikation beobachtet, so kann man zunächst die Wahrnehmung machen, daß die mit Bisulfat carbonisierten Stücke unter allen Umständen besser walken. Am deutlichsten läßt sich das beobachten, wenn man 2 Stücke verschiedener Carbonisation gleichzeitig auf eine Doppelwalke gibt. Das mit Bisulfat carbonisierte Stück wird jedesmal früher fertig. Der besseren Walkfähigkeit entsprechend ist auch der Walkverlust meistens geringer. Die mit Bisulfat carbonisierte Ware zeichnet sich weiter durchwegs durch einen besseren Griff und schließlich durch bessere Haltbarkeit am Dynamometer aus.

Verfahren zum Trocknen oder Carbonisieren von im Zickzack geführten Gewebebahnen o. dgl. mittels eines Heißluftstroms von R. Jahr (D. R. P. Nr. 163812) ist dadurch gekennzeichnet, daß den zwischen die Gewebelagen eintretenden Teilströmen der Heißluft Frischluft nach Bedarf zugeführt wird.

Spinnöl. Nach Jenkel (Färbz. 1905, 353) werden besonders Baumöl und Oleïn (Ölsäure) der Stearinfabriken verwendet. Ersteres hat die Jodzahl 90 bis 95, letzteres 70 bis 85. Die Veränderung, welche diese Fette auf der Wolle erfahren, läßt sich durch die Bestimmung der Jodzahl des in Petroläther löslichen Anteils, welche von dem Fortschreiten der Oxydation des Fettes Kunde gibt, kontrollieren. Kunstwollgarn wurden mit Petroläther 9,6 Proz. Fett entzogen. Das Fett hatte die Jodzahl 67. Einer zweiten Probe des gleichen Stranges wurde nach einem Monat in der gleichen Weise Fett entzogen der Jodzahl 59, einer dritten Probe des gleichen Stranges nach einem weiteren Monat Fett der Jodzahl 55, einer vierten Probe des gleichen Stranges nach einem weiteren Monat ebenfalls Fett der Jodzahl 55. — Bekanntlich läßt sich das zum Geschmeidigmachen der Wolle für Reißerei und Spinnerei nicht zu entbehrende Fett um so schwerer auswaschen, je länger es in der Ware steckt. Jene Unannehmlichkeit ereignet sich eher im Sommer als im Winter, da Wärme die „Verharzung" des mit großer Oberfläche versehenen Spinnöls in der Faser begünstigt. — Solche verharzte Fette sind in der Wäsche schwerer zu entfernen und geben in der Färberei und Appretur ungleichmäßige Waren. — Vielfach dient als Spinnöl das sog. Blacköl, gewonnen aus den Abwässern der Walkerei durch Ansäuern und Ausschmelzen des in Jutetuch geschlagenen Fettschlammes mit Dampf von 4 bis 5 Atm., ferner Baumöl und Oleïn der Kerzenfabriken. Die Walkseife wurde aus stearin- und palmitinarmen Fetten hergestellt. Das Blacköl, welches sich aus Seifenfett und Spinnöl zusammensetzt, hatte eine Jodzahl von annähernd konstantem Wert, mochte nun die Jodzahl des Seifenfettes oder der Seifenfett-Zusammensetzung, welches einen wesentlichen Anteil an der Zusammensetzung des Blacköls haben mußte, 120 oder 80 sein, mochte für Spinnölzwecke Baumöl der Jodzahl 90 bis 95 oder Oleïn der Jodzahl 72 bis 75 neben Blacköl verwandt werden. Blankes Blacköl hatte die Jodzahl 61 bis 68. Dasselbe, in Petroläther gelöst, filtriert, den Petroläther durch schnelles Erhitzen verdampft, hatte die Jodzahl 66 bis 73. Immerhin gab auch das ungereinigte Blacköl, gemischt mit der gleichen Menge Oleïn der Jodzahl 70 bis 75 zum Reißen wollener Lumpen für die Kunstwolle-Fabrikation verwandt, im allgemeinen keine Schwierigkeiten in der Fabrikation, während bei der Verwendung von Baumöl der Jodzahl 90 bis 95 als Spinnöl über das sog. Ausschlagen häufiger geklagt wurde.

Das Appretieren und Beschweren der Wollstoffe wird besprochen (Österr. Woll. 1905, 572). Verwendet werden namentlich Kartoffelmehl, Stärke, Leim u. dgl., außerdem ist der Appreturmasse noch ein Mittel beizufügen, wodurch das Starr- oder Hartwerden der Stoffe verhindert wird, z. B. Glycerin, Türkischrotöl, Monopolseife u. a.

Diejenigen sind als die geeignetsten zu betrachten, welche sich innig und vollständig mit der Appreturmasse verbinden; im andern Fall tritt später leicht Fettausschlag an der Ware ein. Zum Zweck der Gewichtsvermehrung kommen Zusätze von Glykose, Bittersalz, Chlormagnesium, Alaun u. a. in Betracht. Diese Mittel dürfen nur in geringen Mengen angewendet werden, da sie stark hygroskopisch wirken und daher viel Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, wodurch allerdings eine noch größere Gewichtsvermehrung eintritt, auf der anderen Seite aber auch die Gefahr besteht, daß die Ware nach einigem Lagern schimmlig oder stockig wird. — Von der richtigen Zubereitung der Appreturmasse ist zum allergrößten Teil der Erfolg der Imprägnierung abhängig. Bei Stärke- und Kartoffelmehlappreturen hängt sehr viel von der Zeitdauer des Kochens der Masse ab. Kartoffelmehl und Weizenstärke zeigen nach ungefähr einhalbstündigem Kochen die stärkste Konsistenz, bei längerem Kochen wird die Masse wieder dünner. Handelt es sich darum, möglichst viel Appreturmasse in eine Ware zu bringen, so ist es besser, die Masse durch etwas längeres Kochen dünner zu halten. Außerdem muß die Masse möglichst homogen sein. — Zum Appretieren geringer Waren, die möglichst vollen kräftigen Griff haben sollen, bedient man sich meistens des mit Natronlauge aufgeschlossenen Kartoffelmehls. In 50 *l* Wasser gibt man 100 g Natronlauge 28° Bé. und rührt gut um, dann setzt man 5 bis 6 k Kartoffelmehl zu und kocht $^1/_2$ Stunde. Hierauf löst man 200 bis 400 g Monopolseife in heißem Wasser, setzt die Lösung der Masse zu, rührt gut um und appretiert bei 50 bis 60°. Wird zugleich eine Beschwerung beabsichtigt, so setzt man der Masse noch 1 bis 2 *l* Bittersalzlösung von 20° Bé. oder Chlormagnesiumlösung zu. — Kammgarnstoffe werden meistens linksseitig mit Leimlösung appretiert. In 50 *l* kochendes Wasser gibt man 2 bis 5 *l* Leimabkochung, welche man herstellt, indem man den Leim mit der 12- bis 15fachen Gewichtsmenge Wasser 24 Stunden einweicht und dann gut lösen und aufkochen läßt, am besten im Wasserbad oder mit indirekter Dampfheizung. Um der Masse den üblen Geruch zu nehmen, setzt man der Lösung noch 40 bis 50 g Salicylsäure hinzu. — Eine andere Appretur für Kammgarnstoffe, Cheviots und Halbwollstoffe besteht aus einer Kombination von Leim mit Sagomehl. Auf 50 *l* Wasser gibt man 3,5 k Sagomehl, 5 *l* Leimabkochung wie vor und $1^1/_2$ k Glycerin, läßt die Masse 1 Stunde kochen und appretiert bei 50 bis 60°. — Zur Ausführung des Imprägnierens dient eine Gummiermaschine. Der gewöhnliche Typ dieser Maschine besteht aus einem Trog zur Aufnahme der Appreturmasse, einem in bez. über diesem Trog rotierenden Walzenpaar und den erforderlichen Vorrichtungen zum Zu- und Abführen der Ware. Der durch Gewichte oder Federn betätigte Druck der Oberwalze kann beliebig geregelt werden. Dieses ist insofern erforderlich, als sich damit der Grad der Imprägnierung, d. h. die Menge der von der Ware aufzunehmenden Appreturmasse nach Bedarf regeln läßt. Indessen sind der Regulierbarkeit auch Grenzen gezogen, denn so viel Druck muß immerhin gegeben werden, daß die Masse auch kräftig in das Innere des

Stoffes hineingedrückt wird. In dieser Hinsicht kann man sich besser helfen durch eine Maschine mit zwei Paar Imprägnierwalzen oder auch durch eine Maschine mit drei Walzen, deren mittlere fest gelagert ist, während die beiden anderen von oben bez. unten gegen sie gedrückt werden. In beiden Fällen kann man an der ersten Druckstelle das Einpressen der Masse in das Innere des Stoffes ausführen, an der zweiten den Grad des Abquetschens der Masse regeln. — Man unterscheidet beiderseitige und einseitige Appretur. In ersterem Falle wird der Stoff unter einer Leitwalze durch die Appreturmasse geführt, so daß die Masse beide Seiten deckt und sodann abgequetscht. Im anderen Fall geht derselbe, ohne erst durch die Masse geführt zu werden, zwischen den Walzen hindurch, die zu appretierende Seite in Berührung mit der unteren Walze, welche in die Masse eintaucht und diese an die Ware abgibt, wobei gleichzeitig das Einpressen erfolgt. Wenn man leichte Stoffe in dieser Weise einseitig appretiert, so muß starker Druck vermieden werden, weil die Appreturmasse sonst nach der anderen (rechten) Seite durchgedrückt wird (durchschlägt). Einseitige Appretur erhalten meistens die Kammgarn- und Damenkleiderstoffe.

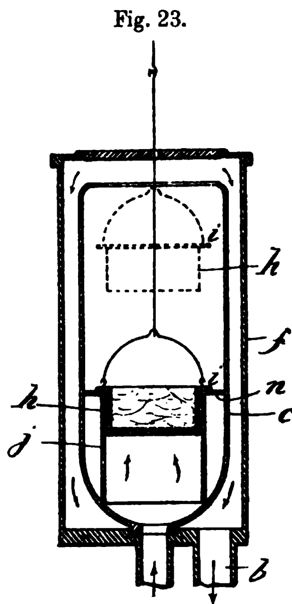
Die Beseitigung der Seifen- und Alkalirückstände aus Wollwaren wird besprochen (D. Wollen. 1905). Das Waschen mit Walkerde liefert seifenreine Ware, diese erleidet aber einen nicht unbedeutenden Gewichtsverlust durch Abschaben von Wollhärchen, weshalb man auch bei Stoffen aus kurzem Material, wie Kunstwolle u. dgl., die Erdewäsche in der Regel ausfallen läßt, zumal es bei solcher meist geringeren Ware einer Nachwäsche zur Beseitigung der Seifenrückstände weniger bedarf. Im Gegenteil läßt man in diesem Fall schon im Interesse der Gewichtsvermehrung die Rückstände gern in der Ware, wie denn überhaupt derartige Stoffe häufig noch mit Appreturmasse gesteift und beschwert werden. — Durch die Nachbehandlung der gewaschenen Ware mit Säure, das sog. Absäuern, wird annähernd derselbe Zweck angestrebt wie mit der Erdewäsche, nämlich Seife oder Alkali unschädlich zu machen. Soweit die Beseitigung der Seife in Betracht kommt, geschieht dies jedoch mit minder günstigem Erfolg, da dieselbe neben dem Alkali auch noch Fett enthält, welches durch Säure nicht so leicht entfernt werden kann. Einfache Alkalirückstände lassen sich dagegen sehr leicht mit Säure beseitigen, da die durch die Neutralisierung entstehende Salzverbindung leicht auswaschbar ist. In erster Linie kommt das Säuren da zur Verwendung, wo es gilt, die Ware sowohl wie die Farben gegen die schädliche Einwirkung alkalischer Rückstände zu schützen. Daß Alkali das Wollhaar hart macht und viele Farben nachteilig beeinflußt, ist bekannt. Werden nun die Alkalirückstände durch Säure neutralisiert, so erhält die Ware ein angenehmeres Gefühl, und die Farben bleiben frischer und lebhafter, und weniger echte Farben laufen dann nicht so leicht aus. Wie bekannt, erfolgt das Auslaufen der Farben meist erst dann, nachdem die Ware ausgewaschen ist und einige Zeit in nassem Zustand hängen bleibt. Die in dem Stoff noch enthaltenen Alkalirückstände spielen dabei die

Hauptrolle und sollten daher sogleich nach der Wäsche neutralisiert und dadurch unschädlich gemacht werden. Das Säuren kommt häufig auch da in Anwendung, wo es sich darum handelt, echtere Farben gegen die Einwirkung des kochenden Wassers bei der Naßdekatur zu schützen, d. h. ein Auslaufen dieser Farben infolge der Heißwasserbehandlung zu verhüten, das in vielen Fällen nur durch Alkalirückstände verursacht wird. Vielfach wird auch deshalb von dem Säuren Gebrauch gemacht, um etwa während des Waschens auf der Faser niedergeschlagene Kalkseife zu zerstören, doch dürfte diese Maßregel in diesem Fall selten zu einem vollen Erfolg führen, weil dann an Stelle der Kalkseife der oft nicht minder schädliche schwefelsaure Kalk tritt. — Zum Absäuern wird vorwiegend Schwefelsäure verwendet. Nachdem die Stücke rein ausgewaschen sind, schließt man die Ausflußöffnung der Waschmaschine, läßt den Kumpen der Maschine soweit voll Wasser laufen, daß die Ware gerade davon bedeckt wird, gibt soviel Säure zu, bis die Flotte schwach sauer schmeckt und läßt die Ware 15 bis 20 Minuten laufen, worauf mit Wasser gut nachgespült wird. Während der Zugabe der Säure muß die Ware aus dem Kumpen herausgenommen werden. Wo es sich um die Zerstörung von Kalkseife handelt, tut Salzsäure bessere Dienste als Schwefelsäure. Auch ist in diesem Fall ein Erwärmen der Flotte erforderlich. Als Schutz gegen das Auslaufen der Farben bei der Naßdekatur verwendet man statt der Schwefelsäure häufig die weniger energisch wirkende Essigsäure. — Endlich kommen zur Beseitigung der erwähnten Rückstände auch das Brühen in Anwendung. Ist die Reinigung der Ware in diesem Fall auch nicht der einzige oder Hauptzweck, so spielt sie doch immerhin eine bedeutsame Rolle, ja sie steht gewissermaßen mit den durch die Naßdekatur anderweit erstrebten Verbesserungen in ursächlichem Zusammenhang, denn Glanz und angenehmes Gefühl an wollener Ware können nur dann in vollem Umfang erzielt werden, wenn die Ware frei von den das Gefühl und Ansehen beeinträchtigenden Rückständen ist. Das Reinigen der Ware von schädlichen Rückständen kommt aber nicht allein der Appretur, sondern in weitem Maß auch der Färberei zugute. Gerade mit Rücksicht auf diese letztere werden vorzugsweise die zu Stückfarben bestimmten Stoffe gekrabbt bez. naß dekatiert. Zu beachten ist jedoch dabei, daß die Stücke direkt nach der Heißwasserbehandlung gründlich ausgewaschen werden, nötigenfalls unter Zugabe von Erde, und zwar muß dies ohne Verzug geschehen, weil sich bei längerem Hängen oder Liegen die durch das heiße Wasser gelösten Rückstände in den nach unten hängenden Partien konzentrieren und beim Erkalten wieder festsetzen, wodurch in der Stückfärberei Wolken und Zweifarbigkeit herbeigeführt werden.

Verfahren zum Konditionieren von Seide und anderen Textilfaserstoffen in Konditionierapparaten, in welchen sowohl die Trocknung als auch die darauf folgende Wägung vorgenommen wird, der Società Anonima Cooperativa a Capitale Illimitato Per La Stagionatura E L'Assaggio delle Sete Ed Affini

(D. R. P. Nr. 164 244), ist dadurch gekennzeichnet, daß die den Apparat durchströmende Luft genötigt wird, in ihrer Gesamtheit durch die Textilfasern zu fließen, ohne teilweise außerhalb des Faserbündels vorbeizuströmen. — Die zu konditionierende Seide wird in einem Korb *h* (Fig. 23) untergebracht, dessen Boden ein Sieb bildet, welches so viel Luftdurchlaß als möglich besitzt. Der Korb *h* ruht mit seinem Rande *i* dicht auf dem Rande *n* eines Cylinders *j*, welcher zu den Mänteln *c* und *f* konzentrisch ist und dessen unterer Rand sich gegen die untere Wölbung der Wandung *c* dicht anlegt. Auch der Zwischenraum zwischen der Wandung des Korbes *h* und der des Cylinders *j* ist möglichst eng bemessen. Die beschriebene Anordnung nötigt, wie leicht ersichtlich ist, die Trockenluft, ihren Weg ausschließlich durch den zu behandelnden Stoff zu nehmen. Der Korb *h* bleibt während der ganzen Trockendauer in dem Cylinder *j*, worauf er in die durch punktierte Linien dargestellte Lage gehoben wird, um so die Feststellung des Gewichtes der Seide u. dgl. zu ermöglichen.

Fig. 23.



Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide. Dieselbe Società (D. R. P. Nr. 163 622) gibt an, daß durch Behandlung mit Sulfocyansäure und Sulfocyanaten die Festigkeit des Fadens sich beinahe unverändert erhalten läßt. Die Anwendung der Sulfocyansäure und der Sulfocyanate erfolgt beim Beschweren, Färben und Avivieren, und zwar in der Form einer verdünnten Lösung (zweckmäßig von 0,5 bis 3 Proz. Gehalt). — Von kleinen Seidensträhnen (Organsin), welche mit 30 Proz. ihres Eigengewichts beschwert waren, wurde ein Teil nach dem Färben mittels einer 1proz., mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Ammoniumsulfocyanat aviviert und der andere Teil in der gewöhnlichen Weise mittels eines Bades, welches 0,01 Proz. Schwefelsäure enthielt. Nachdem die Strähne durch 10 Tage dem Lichte ausgesetzt worden war, ergaben sich folgende Resultate:

	Festigkeit	Elastizität
Ohne Zusatz von Sulfocyanat beschwerter Strähn	43,32 g	57 mm
mit Zusatz von Sulfocyanat beschwerter Strähn .	63,88 „	135 „

Daß auch die Nachbehandlung zinnbeschwerter Seide mit Eisencyanverbindungen nicht in gleicher Weise wirkt, ergab sich aus folgenden Versuchen: Es wurden Organsine mit 100proz. Beschwerung (d. i. eine Beschwerung bis zur Erreichung des ursprünglichen Gewichts der Roh-

seide, oder eine Beschwerung à la pari) versehen, im Oktober 10 Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt.

Beschwert und aviviert	Festigkeit	Elastizität
in üblicher Weise	40	47
mit Zusatz von 1 Proz. Ammoniumsulfocyanat	45	83,9
mit Zusatz von 1 Proz. Ferricyankalium	30,2	27,3
mit Zusatz von 1 Proz. Ferrocyankalium	24,5	19,8

Verfahren zur Erhöhung der Zersetzlichkeit von Zinnchloridlösungen beim Beizen und Beschweren von Seide und anderen Textilfasern von C. E. Carstanjen (D. R. P. Nr. 163 322) ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Zinnchloridbade schwefelsaure Salze der Alkalimetalle einschließlich des Ammoniums, der Metalle der alkalischen Erden oder des Aluminiums zugesetzt werden. — Die Verwendung von Zinnchlorid in der Färberei zum Beizen und Beschweren von Seide und anderen Textilfasern beruht auf der Zersetzung dieses Salzes in einer großen Menge Wasser beim Waschen der mit dem Salz getränkten Textilfasern, sei es mit der Hand, sei es mit der Waschmaschine. Bei dieser Zersetzung wird auf der Faser Zinnoxyd niedergeschlagen. Die Wirkung wird erhöht, je schneller und vollständiger die Zersetzung vor sich geht. In derselben Weise wie Zinnchlorid verhält sich auch das Pinksalz, dessen Verwendung zu dem angegebenen Zwecke bereits vorgeschlagen wurde. — Das neue Verfahren besteht nun darin, daß zu den Zinnchloridlösungen, ohne darin Fällungen zu erzeugen, schwefelsaures Natrium oder analoge Salze zugesetzt werden. Das schwefelsaure Natrium hat sich als besonders geeignet erwiesen; es haben aber auch die Sulfate der ganzen Alkaligruppe einschließlich des Ammoniaks, sowie der Metalle der alkalischen Erden, sowie des Aluminiums gleiche Eigenschaften. Wirtschaftlich kommt jedoch nur das Sulfat des Natriums als weitaus am billigsten in Betracht. Die zuzusetzende Menge des Salzes richtet sich nach dem betreffenden Material und nach dem gewünschten Effekte. In normalen Fällen hat der Erfinder einen Zusatz von 1 T. schwefelsauren Natrons oder eines anderen der genannten Salze auf 2 T. Zinnchlorid von 50° Bé. für sehr vorteilhaft gefunden, und es war dann die Erschwerungswirkung eines auf 30° Bé. verdünnten Bades die gleiche wie bei einem Bade aus reinem Chlorzinn von 30° Bé. Die genannte Mischung gibt, indem sich infolge der größeren Zersetzbarkeit verhältnismäßig mehr Zinnoxyd auf der Faser fixiert als aus der reinen Zinnchloridlösung, ein gleiches Resultat wie die letztere. Dabei wird noch bemerkt, daß außer Zinnoxyd andere Metalloxyde, wie beispielsweise bei Anwendung von Tonerdesulfat Aluminiumoxyd oder -hydroxyd auf der Faser bei Ausführung des vorliegenden Verfahrens nicht fixiert werden.

Verfahren zur Hervorbringung eines hohen bleibenden Glanzes auf Seidenfäden von E. Sönneken (D. R. P. Nr. 161 551) ist dadurch gekennzeichnet, daß der einzelne Seidenfaden in gespanntem Zustande zunächst durch eine Appreturmasse und dann

zum Trocknen unter fortwährender Spannung über eine erhitzte Fläche, die er erst im trockenem Zustande verläßt, geführt wird.

Haltbarkeit beschwerter Seide. Nach O. Meister (Chemzg. 1905, 723) bringt die übliche Zinn-Phosphat-Silicatcharge, so wertvolle Eigenschaften sie der Seide in Bezug auf Volum- und Gewichtsvermehrung, Glanz, Griff und Vollhandigkeit auch verleiht, andererseits sehr bedenkliche Konsequenzen hinsichtlich Dauerhaftigkeit und Stärke derselben. — Während die unbeschwerten Seidenstoffe früherer Zeit noch in beinahe unversehrter Haltbarkeit sich durch ganze Generationen hindurch fortvererbten, muß es heute als eine Ausnahme bezeichnet werden, wenn Bekleidungs- oder Haushaltungsgegenstände aus der hoch beschwerten Seide der neueren Zeit nur eine sehr beschränkte Anzahl von Saisons aushalten. Namentlich gegen Belichtung sind alle zinnbeschwerten Seiden so empfindlich, daß eine Exposition von nur wenigen Wochen am direkten Sonnenlicht genügt, um den Seidefaden so zu schwächen, daß er kaum mehr sein eigenes Gewicht zu tragen vermag, im Gewebe schon durch den geringsten Zug ein Loch oder einen Riß bekommt. Auch im zerstreuten Tageslicht oder selbst im Dunkel ist die Gefahr mehr oder weniger großer Schwächung vorhanden, und es ist schon häufig vorgekommen, daß nach einer längeren Reise oder im Magazin nach längerem Lagern beim Öffnen die Seidenstoffe in ganz vermodertem Zustande aufgefunden wurden. Im Gegensatze zu dem Bleichprozeß, wo eine Oxydation anzunehmen ist, betrifft hier die Wirkung des Lichtes ganz einseitig die Seidensubstanz allein. Noch ehe die zartesten und für Licht empfindlichsten Farbstoffe verbleichen, hat längst schon der Seidefaden alle Festigkeit verloren, und meistens ist dem belichteten Seidenzeug äußerlich gar keine Veränderung anzusehen, während es innerlich schon völlig zerfallen und morsch ist. — Man kann daher mit ebenso großer Wahrscheinlichkeit auch eine Erklärung suchen in einer durch die Lichtwellen hervorgerufenen chemischen oder molekularen Umgruppierung, sei es nun, daß die ursprünglich in die Seide in colloidalem Zustande abgelagerten Zinn- und Siliciumverbindungen durch Licht oder Austrocknen in kristalloide Modifikationen übergehen oder komplexe Stanni-Silicoverbindungen unter Freiwerden von mehr alkalischen Natrium- oder Calciumverbindungen entstehen. Im ersteren Falle könnte man die verminderte Kohärenz erklären auf einem mehr physikalisch-mechanischen Wege durch Zwischenlagerung scharfer Kiesel- oder Zinnsäurekristalle in die Molekularinterstitien der Seidenfaser und Zertrümmerung oder Zerschneiden der Fibroinwände, sobald ein Zug oder Stoß auf den Faden ausgeübt wird. Es spricht für eine solche mechanische Auffassung die sonst schwer zu erklärende Tatsache, daß ein Seidenstoff, wenn man ihn mit wässeriger Flußsäure auszieht, wieder vollständig kräftig und brauchbar wird, auch wenn er, vorher ganz brüchig und innerlich zerfallen, dieser Behandlung unterzogen wurde. — Erfolg verspricht die Verwendung von Rhodanverbindungen mit Glycerin und Borsäure.

Beschwerte Seidenstoffe. L. Braun (Färbz. 1905, 289) empfiehlt zur geringen Beschwerung zurückzugehen.

Tussah-Seide. Durch die deutsch-chinesische Seidenindustrie-Gesellschaft in Tsingtau hat sich die Produktion und Verarbeitung der Tussahseide bedeutend entwickelt.

Seidenbau im Kaukasus. Nach dem Bericht für 1904 (Riga Indzg. 1905, 99) ist die Produktion von Grains im Kaukasus noch wenig entwickelt, der Bedarf wird durch eine nicht geringe Einfuhr aus dem Auslande gedeckt. Es wurden von Oktober 1903 bis April 1904 über Batum 1600 Pud Grains eingeführt, von denen 600 Pud nach Persien und Turkestan weiter gingen. Die türkischen Graineurs liefern die Grains für weiße Bagdadseide, die französischen und andere für helle Rohseide. Grains eigener Produktion lieferten die kaukasische Seidenbaustation, die Landwirtschaftsgesellschaft „Tamara“ und einige private Graineurs. Alle diese Produzenten haben sich unter die Centrale der kaukasischen Seidenbaustation gestellt und bringen von Pebrine freie Ware in den Handel. Der Bezirk Kutais ist für die Coconproduktion der bedeutendste im Kaukasus. Erhalten wurden 80- bis 87000 Pud Rohcocons, jedoch um 20 Proz. unter dem Durchschnitt, die einen Preis von 11 bis 13 Rbl. 50 Kop. erhielten. Aus 1 Solotn. Grains wurden 6 bis 8 Pfd. Cocons erhalten. 75000 Pud Rohcocons (= 25000 getrockneter) wurden nach Mailand und Marseille exportiert. Der Ertrag der Kutaiscocons wird auf 1,3 Mill. Rbl. geschätzt. Bemerkt wird, daß der Seidenbau in Kutais durch die Tätigkeit der Instrukteure und Züchtung von Grains einen Aufschwung nimmt. In den Schwarzmeergouvernements wird der Seidenbau erst eben eingeführt. Das Centrum würde hier die Gagrysche Abteilung der kaukasischen Seidenbaustation bilden, welche über eine Maulbeerbaumschule verfügt und mit allem sonst Nötigen ausgestattet ist. Im ganzen sind im Kaukasus infolge der ungünstigen Verhältnisse gegen 300000 Pud Cocons geerntet worden, während 100- bis 150000 Pud Cocons verdarben, entsprechend einem Verluste von 1,2 bis 1,5 Mill. Rbl.

Künstliche Seide.

Hahn zum Regeln der in Spinndüsen für künstliche Seide einfließenden Viscosemenge der Société Française de la Viscose (D. R. P. Nr. 163467) ist dadurch gekennzeichnet, daß das in bekannter Weise durch Federwirkung auf seinen Sitz gepreßte Hahnküken einen unten offenen Hohlraum enthält und der Durchgang im Küken auf einer Seite und am Umfang des letzteren eine kanalartige halbkegelförmige Verlängerung aufweist, um ein leichtes Regeln der Durchflußmenge zu ermöglichen.

Verfahren zum Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viscose unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes derselben Société (D.R.P. Nr. 163661). Die zur Herstellung

von Fäden und Häutchen bestimmte Viscose muß von jeder Spur in Suspension befindlicher Luft und in Lösung gehaltenen freien Schwefelkohlenstoffes frei sein. Denn beim Spinnen der Viscose reißt z. B. der Faden am Rand der Spinndüse beim Austritt von Luftblasen oder Blasen von sulfokohlensaurem Gas in dem Fixierungsbad ab. Das neue Verfahren besteht nun darin, daß man die Einwirkung des Vakuums auf die zu behandelnde Viscose in einem konisch ausgebildeten Behälter vornimmt, der einen drehbaren Kegel und knetend wirkende Spatel enthält. Durch diese Verfahrensweise erreicht man eine ökonomische, einfache, rasche und vollständige Entfernung der Luft und des Schwefelkohlenstoffes aus der Viscose. Der Apparat besteht aus einem konischen Behälter *1* (Fig. 24 u. 25), der auf drei Füßen *2* ruht. Im Innern des Behälters kann sich ein Kegel *3* aus poliertem Stahl z. B., der auf einer Welle *4* auf-

Fig. 24.

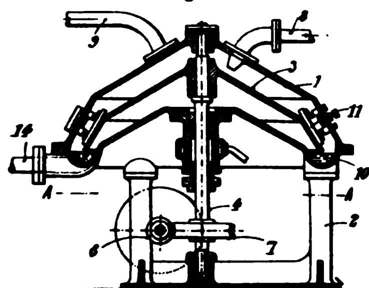
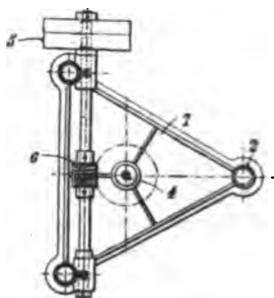


Fig. 25.



gekeilt ist, drehen. Die Welle *4* wird von außerhalb des Behälters *1* z. B. durch eine Riemenscheibe *5* und einen Schneckenantrieb *6* und *7* getrieben. Der obere Teil des Behälters ist mit zwei Rohren versehen, von denen das eine *8* die Viscose zuführt, während das andere mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht. Wenn ein gutes Vakuum in dem Apparat hergestellt ist, öffnet man den Hahn des Rohres *8*, das mit dem Viscosebehälter in Verbindung steht. Man setzt den Kegel *3* mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 6 Umdrehungen in der Minute in Bewegung. Die aus dem Rohr eintretende Viscose verteilt sich in sehr dünner Schicht über dem Kegel und fließt zu dem unteren Teil des beweglichen Kegels. Bevor sie in die Rinne *10* gelangt, wird sie noch durch die Spatel *11* gegen den Kegel *3* angepreßt. Der Flüssigkeitszufluß wird so geregelt, daß in die Rinne *10* nur eine vollständig von jeder Spur Luft und Schwefelkohlenstoff befreite Viscose hingelangt. Eine Stellschraube gestattet, von außen dem Spatel mehr oder weniger Spannung zu erteilen. Von der Rinne *10* fließt die Viscose in einen luftleeren Behälter, der mit dem Behälter *1* durch das Abflußrohr *14* in Verbindung steht.

Düsenkopf zum Spinnen von Viscose derselben Gesellschaft (Franz. Pat. Nr. 345 343) und (D. R. P. Nr. 160 244). — Vorrichtung zum Ausrücken der Spinntöpfe. Beim Spinnen der

Viscose wird der Faden beim Austritt aus der Spinndüse und den Gerinnungsbädern in Spinntöpfen, die sich rasch umdrehen (ungefähr 4000 Umdrehungen), aufgeschichtet. Sobald ein Spinntopf mit dem Faden gefüllt ist, wird er durch einen leeren ersetzt, was bisher durch die Hand geschah. Dieser soll jetzt durch eine drehbare Scheibe abgehoben werden.

Zur Herstellung von Kunstfäden werden nach F. Cochius (D. R. P. Nr. 163 293) die Düsen von der Stirnseite eines horizontal liegenden Behälters so eingeführt, daß die heraustretenden Fäden die ganze Länge des mit Koagulierungsflüssigkeit gefüllten Behälters durchwandern müssen, ehe sie sich an einer Rolle zu einem Fadenstrang vereinigen und von dort weiter geführt werden. Auf diesem Wege von den Düsen bis zur Führungsrolle erstarren die Fäden hinreichend und die sich etwa abzweigenden Fädchen werden bei ihrer, in dem nach dem Austrittsende sich verjüngenden Troge stattfindenden Vorwärtsbewegung durch die Koagulierungsflüssigkeit hindurch wieder zu einem Fadenstrang vereinigt, bevor sie die Koagulierungsflüssigkeit verlassen. — Die auf bekannte Weise hergestellte und filtrierte Lösung wird durch das Rohrstück *c* (Fig. 26 u. 27), das durch die Stirnwand des Behälters *g* geführt ist, nach den Düsen *d* gepreßt, aus welchen die in die Koagulierungsflüssigkeit tretenden Fäden mit Hilfe eines gebogenen Drahtes, Bleches oder von Hand zu einer am entgegengesetzten Ende des Behälters befindlichen Rolle *r* geführt werden, wo die Fäden sich zu einem einzigen Fadenstrang vereinigen. Von hier wird dieser Strang auf Rollen, Bobinen, Spulen und Haspeln u. s. w. in bekannter Weise aufgewickelt oder verarbeitet. Die Vereinigung der Fäden durch die horizontale Herauspressung derselben bei ihrem Durchgang durch den Behälter *g* geht sehr gut von statten. Sogar bei Trennung oder beim Abreißen eines Elementarfädchens von dem Fadenstrang wird ersteres infolge der durch den Hauptstrang veranlaßten Bewegung der Koagulierungsflüssigkeit alsbald wieder mitgenommen. — Um ein Verdunsten der in die Koagulierungsflüssigkeit hineingepreßten Lösungsmittel, z. B. Ätheralkohol bei Nitrocelluloselösung, soweit wie möglich zu verhindern, ist der Behälter *g* auf seiner oberen Seite zweckmäßig mit einem aufklapp- oder abnehmbaren, durchsichtigen Glasdeckel *s* versehen. An dem äußersten Ende des Deckels, wo der Faden aus der Flüssigkeit heraustritt, ist eine Rolle *r*, die praktisch mit einer kleinen Einschnürung versehen ist, angeordnet, um den durchgehenden Faden besser führen zu können. Ebenso läßt sich auch noch vor dieser Rolle im Troge *g* selbst eine Fadenführung anbringen.

Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrocellulose für Maschinen zum Spinnen von Collodiumseide von J. M. A. Denis (D. R. P. Nr. 165 331) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnformen bez. Preßdüsen in die Leitung einer einem geschlossenen Kreislauf unterworfenen, auf erhöhter Temperatur gehaltenen Flüssigkeit münden. Die Wiedergewinnung erfolgt unter Anwendung einer geeigneten Flüssigkeit, welche in einem geschlossenen Kreis unter solchen Bedingungen in Bezug auf die sie durchlaufenden

Collodiumfäden läuft, daß einerseits die Ätherdämpfe sich abscheiden und in einem geeigneten Behälter kondensieren können und andererseits der Alkohol sich in der Flüssigkeit löst, die nach genügender Sättigung zu

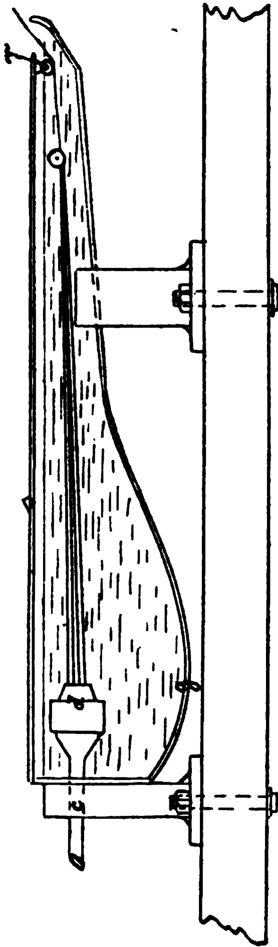


Fig. 26.

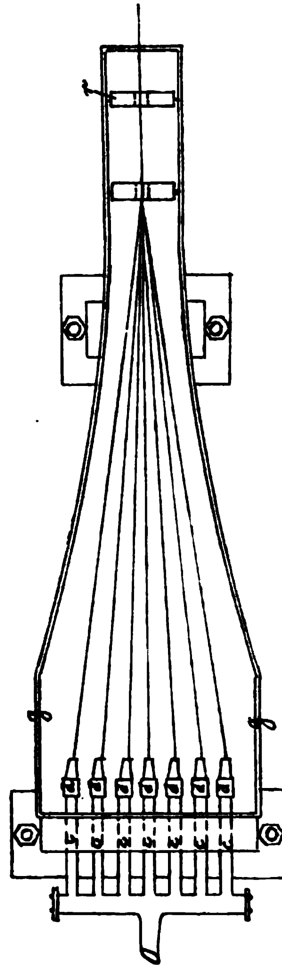


Fig. 27.

seiner Wiedergewinnung destilliert wird. Die Vorrichtung gestattet ferner bei Anwendung einer geeigneten Reduktionsflüssigkeit gleichzeitig mit der Wiedergewinnung des Ätheralkohols noch die Denitrierung des aus den Spinnöffnungen austretenden Gespinstes. Die Vorrichtung hat nicht den Zweck, Alkohol und Äther zusammen wieder zu gewinnen, da die praktischen Betriebsschwierigkeiten dieser theoretisch erstrebenswertesten Lösung es wünschenswert erscheinen lassen, sich zunächst mit

einer den bisherigen Verfahren und Vorrichtungen der getrennten Wiedergewinnung gegenüber gewerblich vorteilhafteren Vorrichtung zu begnügen. — Fig. 28 zeigt an einer Gesamtdarstellung einer Maschine zum Spinnen der Collodiumseide die Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel. Fig. 29 zeigt im einzelnen in größerem Maßstab eine der Spinnformen bez. Preßdüsen an dem Circulationsrohr für die Wiedergewinnungsflüssigkeit. Fig. 30 und 31 sind von oben gesehene Teilschnitte nach *A-A* bez. *B-B* in Fig. 28, welche eine jederseits verschiedene Ausführungsform der Austrittsteile für das Gespinst zeigen, und zwar Fig. 30 eine solche für eine konstante Fadennummer, Fig. 31 eine solche für beliebig starke Nummern. Mit den Spinnformen *6*, welche in bekannter Weise durch die Zuleitungen *5* gespeist werden, ist die aus dem geschlossenen Kreis bestehende Anordnung in Verbindung gebracht, welche sich einmal aus der Leitung für eine zur Trennung bez. Lösung der wiederzugewinnenden Dämpfe geeigneten Flüssigkeit und ferner aus einer Kondensationseinrichtung für diese Dämpfe zusammensetzt, die aufgefangen und somit während des Spinnvorgangs selbsttätig wiedergewonnen werden. Die Circulation der zur Lösung dienenden Flüssigkeit wird durch Rohr *9* bewirkt, welche einerseits mit den Stutzen *8* vermittels dichtender Scheiben *10* auf die die Spinnformen *6* tragenden Muttern *7* aufgesetzt und andererseits mit der Behälteranordnung *14* unter Einschaltung eines mit Hahn *13* und Gelenkstutzen *11* versehenen Rohres *12* verbunden sind. Die Rohre *9* führen unten zu einem von der Abflußleitung *36* sich abzweigenden Sammelrohr *19*. In *36* ist eine Pumpe *37* eingeschaltet, deren Ausfluß durch die Leitung *39* zu dem Hochbehälter *38* und durch ein Tauchrohr *21* zum Sammelbehälter *14* führt. — Die Verbindung der Rohre *9* mit dem Sammelrohr *19* kann nach der zu wählenden Spinnart getroffen werden. Bei der Anordnung Fig. 28 (Seite *x*) und 30, die zum Spinnen einer gleichbleibenden Fadennummer bestimmt ist, ist das Rohr *9* unten durch eine Schlauchhülse *15* an einen wagerechten gläsernen Kollektor *16* angeschlossen, in welchen alle Fäden zusammenlaufen, und der wieder mit dem senkrechten Kollektor *17* verbunden ist; letzterer endigt in ein Schalenmundstück *18*, das mit einem Abflußstutzen unten am Sammelrohr *19* angeschlossen ist. Bei der Anordnung Fig. 28 (Seite *y*) und 31, die für das Spinnen aller möglichen Fadennummern bestimmt ist, ist ein besonderes Mundstück *18* für jeden Faden zwischen jedem Rohr *9* und dem Sammelrohr *19* eingefügt, und die Vereinigung der Fäden erfolgt hier in mehr oder weniger großer Zahl außen auf den hierzu vorgesehenen Spulen *41*. Bei beiden Anordnungen können durch die Gelenkstutzen *11* die Rohre *9* abgehoben und in dieser Lage gehalten werden, wenn man die von den Muttern *7* getragenen, zum Auswechseln eingerichteten Spinnformen *6* ändern, ausbessern oder ersetzen muß. — Der obere Behälter *14*, in welchem sich die von der kreisenden Flüssigkeit mitgerissenen Dämpfe sammeln, ist mit einer Kondensationseinrichtung für die Dämpfe verbunden. Diese besteht aus einem Schlangenrohr *25*, welches zwischen einem von dem

Fig. 29.

Fig. 28.

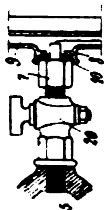


Fig. 30.

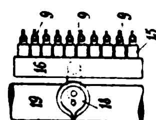
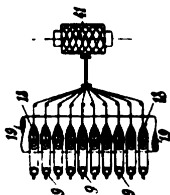


Fig. 31.



Schwimmer *22* bewegten, in einem von dem Sammelrohr *14* abgezweigten Kniestück eingebauten Ventil *23* und einem Saugwindkessel *26* eingeschaltet ist; in letzterem unterhält eine Luftpumpe *27*, die durch einen von einem Dynamo gespeisten Elektromotor *28* angetrieben wird, ein konstantes Vakuum, und zwar ein sehr geringes, von nur wenigen Centimetern Wassersäule, was von einem Manometer *35* angezeigt und selbsttätig durch eine Röhre mit einer Quecksilbersäule *34* geregelt wird. Letztere wirkt durch den elektrischen Strom auf den Elektromotor *28* ein und beeinflußt seinen Gang entsprechend der Wirkungsweise der ganzen Vorrichtung. An den Windungen des Schlangenrohres *25* sind bei *31* Glasbehälter *29* mit Hähnen *30* und Lufteinlaßhähnen *32* angebracht; außerdem haben diese Behälter *29* an ihrem unteren Ende noch einen Ablaßhahn *33*. — Aus dem Behälter *14*, welcher eine genügende Menge geeigneter Lösungsflüssigkeit von einer höheren Temperatur als die Siedetemperatur des Äthers haben muß, fließt nach Öffnen der Hähne *13* diese Flüssigkeit, welche auch Wasser sein kann, durch die Gelenkstutzen *11* in das Rohr *9* und darauf unter Durchgang durch die Zwischenteile je nach der zu wählenden Spinnart in das Sammelrohr *19*. Sodann werden die Hähne *20* des Collodiumrohres *5* geöffnet. Es tritt in bei der Collodiumseidefabrikation bekannter Weise ein Faden aus, welcher im Augenblick seines Austrittes unter Abschluß der Außenluft, wo auch noch keine Verengerung der Austrittsöffnung stattfindet, mit der heißen Flüssigkeit in Berührung kommt. — Da die konstante Temperatur, auf welcher diese gehalten wird, erheblich höher ist als die des Siedepunktes des einen der beiden Lösungsmittel, des Äthers, so scheiden sich dessen Dämpfe, zumal in diesem Moment eine sie einschließende erhärtete Haut noch nicht besteht, sie also frei werden können, aus und steigen entgegengesetzt der Richtung des aus dem Behälter *14* fließenden Wassers an dem Rohr *9* entlang nach oben. Die Strömung des Wassers ist dabei in Wirklichkeit aufs äußerste verringert, und zwar durch eine Verengung des Durchmessers der Rohre *9* an der Stelle unterhalb des Fadenauftritts, so daß sich die Flüssigkeitssäule bei *8* und bis zum Behälter *14* nahezu in Ruhe befindet. Die in den Rohren *9* hochsteigenden Ätherdämpfe treten schließlich in den durch Rohr *21* gespeisten Behälter *14* und sammeln sich in seinem oberen Teil. — Bei der Ingangsetzung des Apparates ist der Behälter *14* vollständig gefüllt. Sobald die Ätherdämpfe eintreten und sich oben sammeln, drücken sie den Flüssigkeitsspiegel langsam herab, sei es in der Weise, daß das Wasser in *21* höher steigt, sei es dadurch, daß die Ausflußgeschwindigkeit in den Rohren *12* und *9* gesteigert wird. In Wirklichkeit geht aber dieses Sinken sehr allmählich und fast unmerklich vor sich. Ist der Wasserspiegel auf eine regelbare Grenze gesunken, so öffnet der Schwimmer *22* das Ventil *23* und läßt die Ätherdämpfe oben aus dem Behälter *14* entweichen und in die Leitung *24* und das Schlangenrohr *25* treten, in welchem die Temperatur genügend niedrig gehalten wird, um die Ätherdämpfe zu kondensieren. Mit Rücksicht auf das Freisein dieser

Ätherdämpfe von Luft und auf ihre Spannung ist die zu ihrer Kondensation nötige Kühlung eine geringe. Der in dem Schlangenrohr *25* kondensierte Äther fließt dann in eine Reihe von Glasbehältern *29*, die unter den Windungen des Schlangenrohres in der erforderlichen Anzahl angeordnet sind. Hat die Ätherflüssigkeit im Behälter *29* einen bestimmten Höhestand erreicht, so wird er durch Schließen des bei *31* an das Schlangenrohr angeschlossenen Hahnes *30* ausgeschaltet. Die Flüssigkeit kann dann nach Öffnen des seitlichen Lufthahnes *32* mittels des unteren Hahnes *33* abgelassen werden. Nach Schließen dieses Hahnes und des Lufthahnes wird durch Öffnen des Hahnes *30* der Behälter wieder eingeschaltet. — Die Wiedergewinnung des Äthers vollzieht sich auf diese Weise intermittierend, und zwar jedesmal dann, wenn eine bestimmte Menge der angesammelten Ätherdämpfe den Wasserspiegel im Behälter *14* auf eine ebenfalls bestimmte Höhe herabgedrückt hat. Sobald das Wasser infolge des Saugens der Pumpe *27* wieder steigt, sperrt der Schwimmer *22* durch Ventil *23* die Verbindung mit der Leitung *24*, *25*, *26* und Pumpe *27* ab. — Während der Äther im Wasser sehr wenig löslich ist, ist die Löslichkeit des Alkohol darin eine sehr große. Dieses Wasser gelangt aus den Sammelrohren *19* durch die Leitung *36* in die Pumpe *37*, die es durch die Leitung *39* in den Behälter *38* hebt und aus letzterem schließlich wieder durch das Tauchrohr *21* in den Behälter *14*, auf diese Weise in geschlossenem Kreislauf circulierend. Dasselbe Wasser, das an einer Stelle der Leitung durch einen außen beheizten Behälter auf gleicher Temperatur gehalten wird, wird so lange benutzt, bis eine an einer geeigneten Stelle der Leitung, beispielsweise am Behälter *38*, entnommene Probe anzeigt, daß das Wasser genügend mit Alkohol gesättigt ist. Es wird dann eine bestimmte Menge dieses gesättigten Wassers abgezogen und eine gleiche Menge alkoholfreien Wassers gleicher Temperatur eingelassen. Das abgezogene Wasser wird einem bekannten Destillationsverfahren unterworfen, um den Alkohol abzuscheiden. — Die Vorrichtung gestattet die Anordnung eines gemeinsamen Sammelbehälters *14*, an welchen alle über den Collodiumbehältern *5* der Spinnmaschinen befindliche Sammelbehälter angeschlossen werden. Der Betrieb erfolgt dann für alle Spinnmaschinen durch eine einzige, allen Ätherdampf in ein gemeinsames Schlangenrohr *25* saugende Luftpumpe *27* und eine einzige, das gebrauchte, auf gleicher Temperatur gehaltene alkoholreiche Wasser in einen gemeinsamen Hochbehälter *38* befördernde Wasserpumpe. — Es ist ferner bei dieser Einrichtung möglich, statt Wasser eine Flüssigkeit anzuwenden, welche, auf geeigneter Temperatur gehalten, außer der Wiedergewinnung des Äthers und Alkohols auch der Denitrierung des Gespinstes dient.

Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, in Ammoniak zu einer hochkonzentrierten Lösung löslichen Kupferhydroxydcellulose von J. P. Bemberg, A.-G., (D. R. P. Nr. 162 866) besteht darin, daß der Zellstoff mit metallischem Kupfer gemischt und letzteres sodann auf der Cellulose in Hydrat über-

geführt wird. — Eine Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens, welche die Umwandlung des Kupfers bedeutend rascher und vollständiger auszuführen gestattet als die bekannten Hydratierungsmethoden, besteht darin, das Zellstoff-Kupfergemisch mit Ammoniak, Sauerstoff (Luft) und einer noch keine Lösung des Zellstoffs herbeiführenden Menge Wasser zu behandeln. Eine direkte Erzeugung von Kupferoxydammoniak- oder Zellstofflösung durch die gegenseitige Einwirkung von Kupfer, Sauerstoff, Wasser, Ammoniak und Zellstoff findet bei diesem Verfahren wegen der benutzten geringen Wassermenge nicht statt; es entsteht vielmehr ein Zwischenprodukt. Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs und des vorhandenen Wassers wird zunächst das Kupfer in Kupferhydroxydul übergeführt, was sich durch die anfänglich entstehende gelbbraune Färbung des Gemisches zu erkennen gibt. Ohne Zuhilfenahme weiterer Hilfsmittel würde nun die weitere Oxydation des Kupfers sehr langsam vor sich gehen. Sind dagegen Ammoniak und ganz geringe Wassermengen zugegen, so verläuft die Oxydation sehr schnell, indem das von dem Zellstoff in großen Mengen aufgesaugte und dadurch in innige Berührung mit dem Kupfer tretende Ammoniak sauerstoffübertragend wirkt; es findet unter starker Wärmeentwickelung eine intermediäre Bildung von Kupferoxydulammoniak statt, welches, ähnlich wie bei Kupferchlorür, äußerst leicht Sauerstoff aufnimmt. Statt des zu erwartenden Kupferoxydammoniaks entsteht aber, da dieses bei Abwesenheit größerer Mengen Wasser ein sehr unbeständiger Körper ist, sofort Kupferhydroxyd, was sich wiederum an der über olivgrün in blau übergehenden Farbe erkennen läßt. Bei richtig geleiteter Reaktion erhält man daher am Schluß eine trockene, lose Fasermasse, während bei Anwendung von wenig überschüssigem Wasser sofort durch teilweise Lösung eine schädliche Verschmierung der Masse eintritt. — Das erhaltene Produkt ist ebenfalls beständig, also lager- und versandtfähig, im Gegensatz zu der leicht zersetzlichen Kupferoxydammoniaklösung des Zellstoffes. Eine Bildung von die Löslichkeit des Zellstoffs beeinträchtigenden Alkalisalzen ist bei dem vorliegenden Verfahren gänzlich vermieden. Das Produkt löst sich in Ammoniakwasser leicht und schnell, auch ohne mechanische Hilfsmittel, zu technisch wertvollen homogenen und hochkonzentrierten Lösungen. Die Herstellung einer Lösung von 300 g Cellulose im Liter (innerhalb weniger Stunden) bietet z. B. keine Schwierigkeiten. — Es werden z. B. 2 g Cementkupfer, 2 g Kupfervitriol und 2 g Kochsalz innig mit etwa 10 bis 15 cc Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und mit 6 g zerschnittener abgekochter, ungefähr 25 Proz. Wasser enthaltender Baumwolle durchgeknetet. Die gleichmäßig braune Masse wird nach einigen Stunden unter Bildung von basischem Kupfersalz vollständig grün. Der Vorgang kann durch sorgfältiges Zerkleinern der Ware, durch Besprengen mit Kupferchlorid und öfteres Durcharbeiten beschleunigt werden. Man setzt nunmehr etwa 20 cc Natronlauge von 5° Bé. (oder eine entsprechend geringere Menge konzentrierter Lauge) zu, wodurch das Gemisch unter Bildung von

Kupferhydrat blau wird. Nach Auswaschen der gebildeten Salze löst sich das Gemisch glatt in Ammoniak auf. — Die abgekochte und fein zerschnittene Baumwolle wird mit Cementkupfer gemengt und bei Gegenwart von Luft und der zur Reaktion erforderlichen Menge Wasser (100 bis 150 Proz. des Gewichts der Baumwolle) in flüssigem oder gasförmigem Zustande der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt. Die Einwirkung des Ammoniaks ist eine sehr rasche und energische, so daß sogar merkliche Erwärmung eintritt. — Setzt man zuviel Wasser zu, so findet eine Lösung der gebildeten Kupferverbindung statt, wodurch der Zellstoff angegriffen, verschmiert und das noch unveränderte Kupfer der Einwirkung der Gase entzogen wird. Ist zu wenig Wasser vorhanden, so entstehen braune bis grüne unlösliche Zwischenprodukte. Das erhaltene durch und durch gleichmäßig blau gefärbte Gemisch löst sich leicht und vollständig in Ammoniak.

Zur Herstellung von künstlicher Seide will H. Turgard (Franz. Pat. Nr. 344 845) die Nitrocellulose in einer Mischung von Alkohol, Eisessig, Albumin und Ricinusöl lösen, dann durch ein feines Gewebe filtrieren und in bekannter Weise spinnen und denitrieren.

Bei Herstellung von Kunstseide wird nach R. Valette (Franz. Pat. Nr. 344 660) zur Herstellung des Collodiums der Ätheralkohol durch ein Gemisch von Aceton und Äthyl- oder Methylalkohol mit oder ohne Zusatz von Eisessig ersetzt. Dem so erhaltenen Collodium wird Ammoniumnitrit zugesetzt, wodurch eine Gewichtsabnahme und Veränderung des Produkts vermieden und das Denitrieren in Fortfall kommen soll.

Zur Herstellung von künstlicher Seide wird nach J. Foltzer (Franz. Pat. Nr. 345 687) Zellstoff mit einer Lösung von 30 k Soda und 50 k Ätznatron in 10 hl Wasser für 100 k Zellstoff behandelt, welche in verschlossenen Gefäßen zur Einwirkung kommt. Der Zellstoff wird lagenweise auf durchlöcherte Bleche gelegt und dann die Lauge bei einer Temperatur von 119° und einem Druck von $^1/_2$ Atm. mittels einer Pumpe beständig durchgedrückt. Die Einwirkungsdauer beträgt 4 Stunden. Durch erhitzte Schlangenrohre wird die Temperatur konstant gehalten. Der so vorbehandelte Zellstoff löst sich bis zu 8 bis 10 Proz. in 24 Stunden in kaltem Kupferammonium oder Chlorzinklösung, und lassen sich diese Lösungen bei einem Druck, der 2 Atm. nicht übersteigt, glatt verspinnen. Bei Eintauchen in das Lösungsmittel soll der Zellstoff einen Wassergehalt von 12 bis 15 Proz. haben, da dieser Wassergehalt für die Löslichkeit am günstigsten ist. (Z. angew. 1905, 434.)

Neuerungen auf dem Gebiete der Kunstseide bespricht K. Süvern (Z. angew. 1905, 1679 und Chem. Zft. 1905, 539). G. D. Lacroix (Franz. Pat. Nr. 351 265) empfiehlt, statt des von Chardonnet verwendeten Pyroxylins von 25 bis 30 Proz. Wassergehalt ein solches von 35 bis 45 Proz. Wasser. Eine solche Nitrocellulose soll in

der Weise erhalten werden, daß nach dem Nitrieren nur gepreßt wird, ein besonderes Trocknen ist nicht erforderlich. Außerdem soll diese Nitrocellulose weniger Äther zur Lösung erfordern als eine weniger feuchte. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus gleichen Teilen Äther und Alkohol empfohlen. Es wird darauf hingewiesen, daß außer dem von Chardonnet empfohlenen Wassergehalt von 25 bis 30 Proz. Stoerk einen solchen von 12 bis 20 Proz. und Douge von 1 bis 10 Proz. als vorteilhaft angegeben haben.

Lösungsmittel für Cellulose. Nach H. Riesenfeld und F. Taurke (Ber. deutsch. 1905, 2798) war Holzcellulose unlöslich in Kupferoxydammoniak, löslich in einer Lösung von Kupfercarbonat in Ammoniak. Beim Erhitzen der Lösung fällt ein Niederschlag, welcher 70 bis 71 Proz. Kupferoxyd enthält.

Zellstofflösungen für Kunstseide. Linkmeyer (Franz. Pat. Nr. 346 722) behandelt Zellstoff zunächst mit Kupferoxydammoniaklösung schwächerer Konzentration, als sie zur Auflösung gebraucht wird. Das erste Bad darf nicht so stark sein, daß die Faser anfängt, sich aufzulösen und zu gelatinieren, da teilweise Auflösung einen Materialverlust bedeuten würde. Die Auflösung selbst kann bei 10 bis 15° durchgeführt werden. 7 g entfettete oder gebleichte Baumwolle werden in 150 bis 180 cc Kupferoxydammoniaklösung eingebracht, die ungefähr 9 g Kupfer und 90 g Ammoniak im Liter enthält. Die Baumwolle verbleibt einige Stunden in dieser Lösung, wird dann herausgenommen und die anhaftende Flüssigkeit durch Absaugen entfernt. Nunmehr löst man dieselbe in einer Kupferoxydammoniaklösung, die 16 bis 18 g Kupfer und 250 g Ammoniak im Liter enthält, und zwar in 100 cc dieser Lösung bei einer Temperatur von etwa 10°. Durch Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge kann die Lösung beschleunigt werden. Die so erhaltene Lösung wird filtriert und im Vakuum vom Ammoniak befreit, oder das Ammoniak wird durch Einleiten eines Luftstromes in die Lösung entfernt.

Erzeugung von Fäden aus Kupferoxydammoniakzellstofflösungen. Wenn nach R. Linkmeyer (Engl. Pat. 1905, Nr. 4761) zum Fällen kupferoxydammoniakalischer Lösungen von Zellstoff verdünnte Schwefelsäure verwendet wird, so werden brüchige Fäden erhalten, da die verdünnte Säure eine Zersetzung der Fäden bewirkt. Man hat diesen Übelstand dadurch vermieden, daß man hochkonzentrierte Schwefelsäure als Fällflüssigkeit verwendet hat. Eine Zersetzung der Fäden durch verdünnte Säure soll aber nicht stattfinden, wenn das in der Kupferoxydammoniakzellstofflösung vorhandene freie Ammoniak durch Behandlung im Vakuum oder durch Einblasen von Luft entfernt worden ist. Dann liefert 20proz. Schwefelsäure nicht klebende Fäden, die beim Weben nicht brechen und sich schnell zu großer Feinheit ausziehen lassen. Bisher fällte man Lösungen von Zellstoff in ammoniakalischem Kupferoxyd oder Kupfercarbonat mit mehr oder minder verdünnten Säuren oder einer neutralen Flüssigkeit, welche durch

Neutralisation des Lösungsmittels die Fällung bewirkt. Das neue Verfahren besteht darin, daß zum Fällen des Fadens Ätzalkalilaugen verwendet werden. Die so erhaltenen Fäden sind von den nach den bisher üblichen Methoden gefällten dadurch unterschieden, daß sie durchsichtig wie Glas, blau und selbst in feuchtem Zustande deutlich seidenglänzend sind, während nach den bekannten Verfahren mehr oder weniger trübe, milchige und bläulich gefärbte Fäden erhalten werden. Die Fäden werden von Ammoniak und Kupfer durch Waschen mit Wasser und verdünnter Säure befreit, u. U. läßt man auch das Ammoniak an der Luft verdunsten. Man erhält durchsichtige, sehr glänzende Fäden, die schon im feuchten Zustande sehr widerstandsfähig sind. Trocknet man sie in gespanntem Zustande, so erhält man einen Glanz, wie er bisher noch nicht erzielt wurde.

Zellstofflösungen. Nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Am. Pat. Nr. 779175) können die Ätzalkalilaugen schwach (4proz.) oder stark (40proz.) sein, schwache Laugen liefern anscheinend einen weniger festen Faden, während hohe Konzentration der Lauge die Stärke des Fadens nicht beeinträchtigt. Die ausgefällten kupferhaltigen Cellulosefäden werden aufgewunden, mit Säure und Wasser gewaschen und in gestrecktem Zustande getrocknet, oder gleich getrocknet, mit Säuren und Wasser gewaschen und wieder getrocknet.

Zellstofflösungen in Kupferoxydammoniak. W. Mahler (Österr. Pat. 1904 Nr. 18454) mischt eine kalt gesättigte Lösung von Kupfersulfat oder einem anderen Kupferoxydsalz innig mit der nötigen Menge reinem, zuerst gebleichten und getrockneten mit Ätznatronlauge mercerisierten Zellstoff. Hierbei soll die Verbindung des Kupferoxydsalzes mit dem vorbehandelten Zellstoff inniger stattfinden. Man läßt einige Stunden liegen und befreit den so behandelten Zellstoff von der überschüssigen wässerigen Lösung möglichst vollständig, wodurch auch zugleich der größte Teil der schädlichen Ätznatronlauge entfernt wird. Auf diese Art vorbehandelte Cellulose löst sich hochprozentig in Ätzammoniak.

Zur Erzeugung besonderen Glanzes auf künstlichen Fäden spinnt R. Hömberg (Belg. Pat. Nr. 168556) die Fäden aus Kapillaren mit kantiger, gewellter oder schlitzförmiger Öffnung oder gibt den aus Kapillaren mit runder oder nichtrunder Öffnung austretenden, noch nicht erstarrten Faden durch Laufenlassen gegen Flächen, die noch Vertiefungen oder Erhöhungen aufweisen können, einen veränderten Querschnitt.

Künstliche Seide aus Zellstoffacetat ist nach W. Massot (Z. angew. 1905, 1090) nicht brennbar in dem Sinne wie die Nitrocelluloseseiden und braucht daher im Gegensatz zu diesen Verseifungsreaktionen nicht unterworfen zu werden. Die Folgen zeigen sich in größerer Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die Collodiumseiden. Auch die Ausbeute, welche etwa das doppelte Gewicht des an-

gewandten Zellstoffs an Zellstofftetraacetat beträgt, wird durch diese Umstände günstig beeinflußt. Bei der Verarbeitung anderer Lösungen erhält man dagegen höchstens nur das Gewicht des angewandten Zellstoffs als Kunstseide. Auch die beträchtliche Preiserhöhung der Kunstseide kommt dem etwas kostspieligeren Acetatverfahren zugute. Diese Vorteile dürften allerdings zum Teil wieder aufgehoben werden, wenn sich die Angaben für die Dauer bewahrheiten, daß sich das Zellstoffacetat nicht direkt anfärben läßt, daß erst nach einer teilweisen Abspaltung von Acetylgruppen Farbstoffe aufgenommen werden. Die Versuche zur Herstellung der Acetatseide im Großen werden gegenwärtig von den Fürst Henckell-Donnersmarckschen Werken in Sydowsaue vorgenommen, doch ist das Produkt noch nicht im Handel zu haben.

Nachbildungen natürlicher Seide. R. Bernard (Färbzg. 1905, 381) gibt eine Übersicht der vorgeschlagenen Verfahren.

Prüfung der Kunstseide. (Mitt. der Seidentrocknungsanstalt Barmen.) Untersuchungen haben ergeben, daß die Kunstseide ebenso viel Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, wie die Rohseide. Der höchst ermittelte Feuchtigkeitsgehalt betrug 13,99 Proz., der geringste 9,39 Proz., der Durchschnitt 11,30 Proz. Der zulässige Feuchtigkeitsgehalt, der dem gefundenen Trockengewicht zugerechnet wird, beträgt 11 Proz. Die Feststellung des Handelsgewichtes der Kunstseide ist gleichzeitig eine Prüfung derselben auf ihre Feuergefährlichkeit. Nicht denitrierte Kunstseide hat einen sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt, 3 bis $3^1/_2$ Proz.

Denitrierung der Pyroxyline. C. Haeussermann (Chemzg. 1905, 420) gibt eine Übersicht der bisherigen Vorschläge. Die Alkalimonosulfide greifen die nitrierte Baumwolle an. Dagegen greifen die Polysulfide im allgemeinen die Faser um so weniger an, je reicher an Schwefel sie sind. Trotzdem haben die höheren Sulfide offenbar nur vorübergehend eine Rolle in der Praxis gespielt, vermutlich deshalb, weil sie, wenn sie nicht stets im großen Überschuß vorhanden sind, leicht Veranlassung zur Abscheidung von Schwefel auf der Faser geben. Es zeigte sich, daß das Natriumsulfhydrat nicht nur in alkoholischer, sondern auch in wässeriger Lösung die Pyroxyline vollständig zu reduzieren vermag und dabei eine Faser von annähernd derselben Beschaffenheit liefert wie das Ammoniumsulfhydrat, dessen Gebrauch im großen sich durch seinen hohen Preis verbietet. — Die Sulfhydrate der Erdalkalimetalle zeigen gleichfalls ein starkes Reduktionsvermögen, wenn sie auch etwas langsamer wirken. — Die Reaktionen zwischen den Sulfhydraten und der Nitrocellulose sind ziemlich schwieriger Natur und bedürfen in mancher Hinsicht noch der Aufhellung. Sicher ist jedoch, daß die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert und in Form von Nitrit abgespalten wird; das stets in kleiner Menge nachweisbare Ammoniak verdankt seine Entstehung der weitergehenden Einwirkung des überschüssigen Sulfhydrates auf das zunächst gebildete Nitrit. Der Schwefel des Sulfhydrates soll dagegen in „Oxysulfür“, Sulfit, Thiosulfat

und Polysulfid übergehen; beim Einwirkenlassen von überschüssiger Nitrocellulose auf Sulfhydrat scheidet sich aber auch ein Teil des Schwefels in elementarer Form ab, wogegen Sulfat nicht entsteht. — Der Umstand, daß die beim Arbeiten mit Sulfhydrat abfallende Lauge sowohl Stickstoff- als auch Schwefelverbindungen verschiedener Art enthält, erschwert die Rückgewinnung der Salpetersäure ganz außerordentlich. Es ist deshalb auch vorgeschlagen worden, die Pyroxyline mittels solcher Mittel zu reduzieren, welche den Stickstoff in Form von leicht regenerierbaren Stickoxyden abspalten, und Chardonnet selbst hat i. J. 1897 auf das Eisenchlorür als auf ein in diesem Sinn wirkendes Reduktionsmittel hingewiesen. Dem Eisenchlorür gegenüber, mit dessen Hilfe Béchamp bereits vor einem halben Jahrhundert Pyroxylin reduziert hatte, bietet, wie von Richter (J. 1904, 388) gefunden worden ist, das Kupferchlorür erhebliche Vorzüge, sowohl in saurer oder in ammoniakalischer als insbesondere auch in Kochsalzlösung. Die mit der Bildung von faseriger Cellulose einerseits, von Cuprisalz und Stickoxyden andererseits verbundene Reaktion tritt schon beim gelinden Erwärmen ein, und da die Kupfersalzlauge auf einfache Weise, z. B. durch Zusatz von Kupferpulver vor oder selbst während der Operation immer wieder nutzbar gemacht werden kann, so kommt dem Richterschen Verfahren eine große Bedeutung zu, falls sich die Regenerierung der Salpetersäure aus den gasförmigen Reduktionsprodukten in befriedigender Weise bewerkstelligen läßt. — Außer zu salpetriger Säure und zu Stickoxyden lassen sich die Salpetersäurereste der Nitrocellulose auch vollständig zu Ammoniak reduzieren und in Form von Ammoniumsalz abspalten. In dieser Absicht hat bereits Béchamp Ferroacetat auf die nitrierte Baumwolle mit Erfolg einwirken lassen; doch verläuft die Reaktion nur bei Einhaltung bestimmter Bedingungen einigermaßen glatt. In der Technik scheint aber das Arbeiten mit Eisensalzen keinen Eingang gefunden zu haben. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß ein Teil der sich bildenden Ferrihydrate energisch von der Faser zurückgehalten wird und selbst durch nachträgliche Behandlung mit konzentrierter Salzsäure nur schwer vollständig entfernt werden kann.

Acetosulfate der Cellulose untersuchten C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs (Ber. deutsch. 1905, 1859). Normales Acetosulfat hat die Formel



$$4\,(C_6H_7O_2)\,(SO_4)\,(C_2H_3O_2)_{10}.$$

Pflanzliche Faserstoffe.

Schwingmaschine für faserhaltige Pflanzenstengel, besonders Ramie, von C. L. J. Bertin und Société Française de Ramie (D. R. P. Nr. 159117), ist gekennzeichnet durch schabende Platten, welche auf kreisenden, lotrecht schwebenden Ketten angebracht sind, zum Zwecke, eine Enthäutung und Entholzung der Stengel ohne Herbeiführung eines Bruches zu bewirken.

Vorrichtung zur Gewinnung von Torffasern von D. Garnholz (D. R. P. Nr. 159 284) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung der Torffasern der hergestellte Torfschlamm durch eine Rinne einem endlosen umlaufenden Tuche o. dgl. zugeführt wird, welches mit Kratzen oder Zinken zur Aufnahme der Torffasern besetzt ist.

Maschine zur Gewinnung und Bearbeitung von Pflanzenfasern mit Messern, die sich gegeneinander bewegen, von F. Rotter (D. R. P. Nr. 159 480), ist gekennzeichnet durch zwei senkrecht nebeneinander und in entsprechendem Abstande voneinander angeordnete, endlose Lattentücher, vor deren einander zugekehrten Innenteilen die parallel beweglichen Messer angeordnet sind.

Verfahren zur Zurichtung von Hede durch Lösungsmittel für die Intercellularsubstanz der in der Hede enthaltenen Schäben von B. C. Mudge (D. R. P. Nr. 163 660) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Aufschließungsprozeß durch aufeinander folgende Behandlung des Rohmaterials mit Lösungen, insbesondere alkalischen Lösungen von abnehmender Konzentration, durchgeführt wird, zum Zweck, die Schäben zu zerteilen, ohne gleichzeitig die eigentliche Pflanzenfaser mürbe zu machen. — Als Ausgangsmaterial wird Hede benutzt, welche durch Einwirkung einer Kardenmaschine soweit als möglich von den darin befindlichen Schäben befreit worden ist. Dieses Material wird zunächst einer Vorbehandlung unterworfen, welche in Dämpfen oder Waschen in einer schwachen Seifenlösung besteht. Diese wird schwach alkalisch gemacht, durch Zusatz von calcinierter Soda (10proz. Lösung). Die Einwirkungstemperatur wird auf etwa 70° gehalten. Hierauf wird die Faser gespült, um dann der Behandlung mit Lösungsmitteln für die Intercellularsubstanz der Schäben unterworfen zu werden. Das Material wird mit einem Lösungsmittel für die Intercellularsubstanz der Schäben, insbesondere mit einer warmen Lösung von Ätzalkali, z. B. Ätznatron von ungefähr 1,015 spez. Gew., behandelt. Es empfiehlt sich, diesem Ätzalkali Natriumcarbonat hinzuzufügen. Ein geeignetes Mischungsverhältnis zwischen dem Ätzalkali und dem Carbonat ist: 2 T. Ätzalkali auf 1 T. Soda. Nachdem das Material der warmen Ätzalkalilösung etwa eine Stunde ausgesetzt worden ist, während welcher Zeit es mechanisch bewegt wird, wird es in reinem Wasser gewaschen. — Die feinsten Stückchen der Schäben sind geschwunden und die größeren Stückchen in ihrer Größe vermindert. Die ganze Masse ist etwas gebleicht, und die verbleibenden wahrnehmbaren Teile der Schäben sind hinsichtlich ihres Gefüges sehr bröcklig. Nach der alkalischen Behandlung wird in an sich bekannter Weise ein Bleichprozeß vorgenommen. Dieser wird so geführt, daß nach Behandlung mit der eigentlichen Bleichlösung eine Ansäuerung und darauf eine Neutralisierung durch calcinierte Soda vorgenommen wird. Der Prozeß wird überdies wiederholt, indem fortlaufend schwächere Lösungen als zuerst benutzt werden. Hierdurch wird die völlige Auflösung der Schäben und die vollkommene Bleichung des Materials erzielt, ohne daß die eigentliche Pflanzenfaser zerstört wird. —

Eine gute Bleichlösung wird erhalten aus 3 T. Chlorkalk, 2 T. Magnesiumsulfat und 1 T. calcinierter Soda, welche in Wasser zu einer Lösung von ungefähr 1,025 spez. Gew. aufgelöst werden. Die Faser wird in die Bleichflüssigkeit getaucht bei einer Temperatur von nicht über 38°, 2 Stunden oder länger, je nachdem die anfängliche Farbe geschwunden ist, unter beständigem Umrühren. Dann wird die Faser in reinem Wasser gewaschen und darauf in eine saure Lösung, beispielsweise von Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure von 1,010 bis 1,015 spez. Gew., gebracht und in einer solchen sauren Lösung 1 bis 2 Stunden gelassen, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß das Material aus der sauren Lösung entfernt wird, sobald die Faser nur soeben anfängt, weich zu werden. Die Säure wird dann mit reinem Wasser fortgewaschen. Das Material wird jetzt in eine Lösung von calcinierter Soda von 1,015 spez. Gew. gebracht; diese neutralisiert jede Spur von Säure, welche in der Faser zurückgeblieben sein könnte, fördert das Bleichen und die Auflösung des verbliebenen Lignin, Cellulose u. s. w. Die letzte alkalische Lösung kann kochend heiß benutzt werden und unter einem Druck, welcher 1,4 k auf 1 qc nicht überschreitet. Diese Behandlung wird ungefähr eine Stunde fortgesetzt. Das sich ergebende Produkt ist eine feine weiße Faser, welche frei von allen Schäben ist, jedoch die getrennten erweichten und gebleichten Schäbenfasern enthält, welche so fein und weich, sowie so gut gebleicht sind, daß ihre Anwesenheit nicht wahrnehmbar ist, weder in dem Papier noch in der fertigen daraus hergestellten Leinwand.

Verfahren zur gleichzeitigen Verarbeitung von Schilf, Binsen und anderen Halmfasern auf spinnbare Langfasern und für die Papierfabrikation sich eignende kurze Fasern. Nach L. v. Ordody (D. R. P. Nr. 163 659) wird Schilf in Längsfasern zerlegt und hierauf einer Maceration unterworfen, die in einer wiederholten Behandlung der Faser mit Wasser bei etwa 50° besteht. Erforderlichenfalls werden die Längsfasern etwas getrocknet und dann mit einer Teerätzkalkverbindung behandelt. Zu deren Herstellung löscht man 17,5 k gut gebrannten Kalk zu $^3/_4$ und gießt sodann unter gutem Rühren 3 k schweres Teeröl (Steinkohlenteeröl vom Siedepunkt 230 bis 270°) zu; der entstehende Brei wird hierauf mit 1 hl Wasser verdünnt. Das vorbereitete Schilf wird sodann in einem Kessel mit der so hergestellten Teerkalkmilchlösung 8 Stunden hindurch behandelt, wobei mittels Dampf auf etwa 100° erwärmt wird. Um ein Aufsteigen des Schilfes in der Flüssigkeit zu vermeiden, gibt man es nicht unmittelbar in den Kessel, sondern vorerst in einen eisernen verschließbaren Korb, der durch sein Gewicht das Schilf unter den Flüssigkeitsspiegel drückt. Nachdem man sich an einer Probe davon überzeugt hat, daß die Faser genügend aufgeschlossen wurde, wozu in der Regel 8 Stunden genügen, wird der Korb mit der Fasermasse herausgenommen und die Masse wiederholt mit Wasser gewaschen. Hierbei wird die Langfaser von der Kurzfaser

getrennt, welche im Waschwasser verbleibt und mittels Sieb daraus entfernt wird. Um die Faser etwas zu erweichen, kann man dem Waschwasser Glycerin oder Natriumsulforicinat zusetzen. Es ist dies jedoch in den meisten Fällen nicht nötig, da ja die Faser für grobes billiges Gespinst bestimmt ist. Es wird nunmehr die Faser in üblicher Weise getrocknet, mürbe gemacht und gehechelt. — Die so gewonnene Langfaser eignet sich unmittelbar zum Verspinnen, während die den Abfall bildenden Kurzfasern, die in den Waschflüssigkeiten zurückbleiben, durch Siebe aufgefangen werden und einen vorzüglichen Rohstoff für die Papierherstellung bilden.

Preßwerkzeug zur Erzielung von Seidenglanz auf Geweben von Eck & Söhne (D. R. P. Nr. 160 961) ist dadurch gekennzeichnet, daß dessen Arbeitsfläche zur Gewinnung eines hohen Glanzes mit pyramidenartigen Körpern oder Kegeln mit beliebiger Grundfläche besetzt ist, deren Seitenflächen bez. Seitenlinien für jeden Körper unter verschiedenen Winkeln zur Grundfläche so geneigt sind, daß die senkrechte Projektion des Scheitelpunktes bez. der Scheitellinie noch in die Grundfläche des betreffenden Körpers fällt.

Verfahren zum Wasserdichtmachen von Faserstoffen (Gespinsten, Geweben, Filz, Leder, Papier, Pappe u. dgl.) der Chemischen Fabrik Flörsheim H. Nördlinger (D. R. P. Nr. 166 350) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstoffe zuerst mit wässerigen Emulsionen aus Ammonsalzen wasserunlöslicher Fettsäuren oder Harzsäuren einerseits und Fetten, Wachsen, festen Kohlenwasserstoffen, Paraffin, Ceresin o. dgl., event. unter Zusatz von Ölen andererseits in der Wärme getränkt werden, hierauf getrocknet werden, um aus den Ammonsalzen das Ammoniak abzuspalten, und zuletzt heiß behandelt (gebügelt, kalandriert o. dgl.) werden. — Durch eine etwa 10- bis 20proz., auf 50 bis 60° erwärmte wässerige Emulsion eines Präparates, welches hergestellt ist durch Vermischen von 30 k Stearinsäure, 60 k Paraffin, 10 k Ammoniak, 100 k Wasser in der Wärme, werden die Faserstoffe langsam hindurchgezogen (oder eingelegt) und sodann schwach ausgepreßt oder geschleudert. Hierauf werden die Faserstoffe bei etwa 100 bis 120° gut getrocknet, damit das Ammoniak entweicht, und zum Schlusse bei etwa 50 bis 60° kalandriert und event. gebrochen.

Vorrichtung zum Tränken von Geweben durch Auftragen des Tränkmittels auf die Gewebeoberfläche mittels Walzen von F. Sauerland (D. R. P. Nr. 164 661) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe an den beiden zum Auftragen des Tränkmittels auf die beiden Gewebeseiten vorgesehenen Walzen mittels Leitwalzen entlang geführt wird, die derart einstellbar sind, daß jede der beiden Gewebeseiten in oder außer Berührung mit ihrer Auftragwalze gebracht werden kann, zu dem Zweck, die Maschine nach Belieben zum Tränken nur der einen Gewebeseite oder auch zum Tränken beider Gewebeseiten verwenden zu können.

Verfahren zum Wasserdichtmachen von Geweben von F. Sauerland (D. R. P. Nr. 165 201) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise durch Beizen und Überziehen mit gegen Wasser undurchlässigen Stoffen vorbehandelten Gewebe in einer kochenden Lösung von Harzseife nachbehandelt werden, um unter gleichzeitiger Verminderung der Quellfähigkeit der Faser die ursprüngliche Porosität des Gewebes wieder herzustellen. Die Ware wird mittels einer 3° Bé. starken Beize geklotzt. Die Beize enthält:

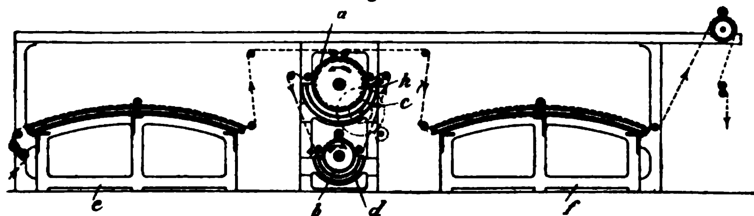
100 T. Alaun,
160 „ kohlensauren Kalk,
100 „ schwefelsaure, eisenfreie Tonerde,
15 „ Zinkoxyd und
150 „ Bleizucker.

Die Ware bleibt etwa 1 Stunde lang in gebeiztem Zustande liegen und erhält alsdann auf jeder Seite einen Überzug, welcher die nachstehende Zusammensetzung enthält:

60 T. Paraffin,
20 „ Japanwachs,
17½ „ Stearin und
2½ „ einer 10proz. Paragummilösung.

Die rechte Seite wird mit der Lösung eines Klebstoffes, z. B. Paragummi, behandelt. Das Imprägnieren des Gewebes mit den genannten Mitteln erfolgt zweckmäßig mittels der in (Fig. 32) dargestellten Maschine. Bei derselben ist unter jeder Auftragwalze *a* bez. *b* ein heiz-

Fig. 32.



barer Trog *c* bez. *d* angebracht. In dem Trog *c* befindet sich eine Mischung von Paraffin, Stearin und Japanwachs in geschmolzenem Zustande, vermischt mit einem Zusatz einer dünnen Paragummilösung. In den Trog *d* wird eine dünne Lösung von Paragummi eingebracht. Zu beiden Seiten der Auftragwalzen sind heizbare Tische *e* und *f* angeordnet. Das Gewebe *g* ist mit Hilfe von Leitrollen so geführt, daß es bei Ausführung des Arbeitsvorganges, vor welchem es zweckmäßig gebeizt oder geklotzt wird, zunächst auf den Tisch *e* gelangt, wo es getrocknet wird. Das Gewebe läuft alsdann über die Auftragwalze *a* und erhält mittels derselben an seiner rechten Seite einen Überzug des wasserundurchlässigen Mittels, worauf es über die Walze *d* läuft, durch welche auf die linke Seite des Gewebes Klebstoff aufgetragen wird. Das so behandelte

Gewebe gelangt schließlich auf den Tisch *f* und wird hier getrocknet, worauf die Ware in einer kochenden Lösung von Harzseife gewaschen wird.

Mercerisieren. F. J. G. Beltzer (Mon. sc. 1905, 641) sucht durch systematisches Laugen der mercerisierten Baumwolle Laugen von 8° oder 4° Bé. und durch Abdampfen auf 28° oder 36° Bé. wieder Natronlauge zu gewinnen.

Untersuchung mercerisierter Stoffe. Nach T. F. Hanausek (M. Wien. 1905, 247) läßt sich eine bei gehöriger Spannung mercerisierte Baumwolle mikroskopisch gut nachweisen; die Baumwolle gleicht einem ziemlich geraden, runden, scheinbar massiven, glatten Stahl, das Lumen ist entweder in seiner ganzen Länge sichtbar, erscheint aber verschieden breit, meist wie zu einem Faden reduziert, oder es ist nur in kleinen Strecken deutlich, so daß das Haar mit einer Strichelreihe versehen zu sein scheint. Die Breite beträgt 20 bis 35 μ. An einzelnen Haaren nimmt man Eindrücke und Buckel (die von der ehemaligen Faltung und Drehung herrühren dürften) wahr und endlich findet man auch Fasern, die scheinbar gänzlich lumenlos sind. Über die genauere Beschaffenheit dieser vollkommen mercerisierten Faser klärt die Behandlung mit Kupferoxydammoniak auf. Denn die mercerisierte Faser quillt in dem Lösungsmittel ganz gleichmäßig auf, ohne die bekannten Tonnen- und Kugelfiguren zu bilden, eine darmähnliche oder faltige Einrollung des Innenschlauches tritt nicht ein, nicht selten aber eine regelmäßig abwechselnde Erweiterung und Verengerung des letzteren.

Mercerisierungstechnik bespricht ausführlich F. Belzer (Mon. sc. 60, 732). Besonders wird Baumwolle mercerisiert, neuerdings aber auch Ramie, deren Glanz nach der Mercerisierung den der Baumwolle noch übertrifft.

Kettenspannmaschine zum Mercerisieren von Geweben von C. G. Haubold (D. R. P. Nr. 156 402) ist dadurch gekennzeichnet, daß zum Entfernen überschüssiger Lauge aus dem Gewebe der Spannungslauf des in bekannter Weise mit Natronlauge getränkten und abgepreßten Gewebes unterbrochen, das Gewebe an dieser Stelle angespritzt und dann abermals abgequetscht wird, worauf es den Spannungslauf fortsetzt.

Maschine zum Mercerisieren von Garn in Strähnen mit übereinander angeordneten Garnwalzen von E. Kruse (D. R. P. Nr. 156 434) ist dadurch gekennzeichnet, daß der oberen, außerhalb der Lauge liegenden, je nach der Spannung verstellbaren Walze *18* (Fig. 33) zwei untere, zum Teil in die Lauge tauchende Walzen *7*, *8* gegenüberstehen und der Strähn *a* über alle drei Walzen geführt ist, so daß er unterhalb der unteren Walzen zwecks allseitiger Benetzung frei durch die Lauge gezogen und die von ihm hierbei aufgenommene Lauge von der in der Bewegungsrichtung des Strähns hinteren Walze *8* infolge der beim Mercerisieren zunehmenden Spannung von innen nach außen durch das Garn hindurchgepreßt wird.

Maschine zum Mercerisieren von Strähngarn, bei welcher die zum Mercerisieren benutzten Flüssigkeiten zur Herabminderung des Verbrauches an Natronlauge in drei Stufen je nach dem

Fig. 33.

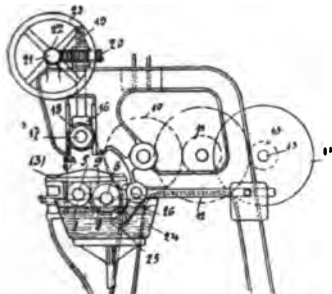
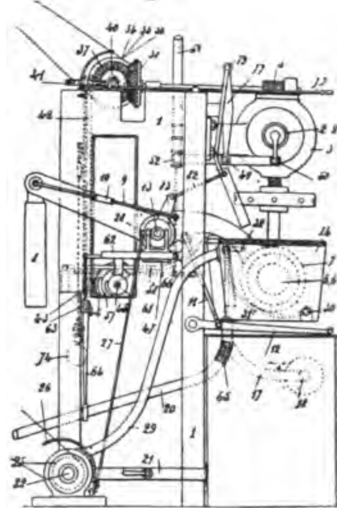


Fig. 34.



Gehalt an Natronlauge abgeleitet werden, von M. Frings (D. R. P. Nr. 158 272), ist dadurch gekennzeichnet, daß der Zufluß und die Ableitung der Flüssigkeiten selbsttätig erfolgen in der Weise, daß beim Inbetriebsetzen der Maschine durch einen Handhebel *12* (Fig. 34) die unteren Garnträgerwalzen *6*, *6'* zum Auflegen der Strähne angehoben werden und durch ein Verbindungsgestänge *11*, *13*, *27* eine Pumpe *22* in Betrieb gesetzt wird, welche konzentrierte Lauge aus dem Konzentrationsgefäß *19* in den Arbeitsbehälter *14* pumpt, während nach dem Auflegen der Strähne beim Senken der unteren Garnträgerwalzen *6*, *6'* das Abstellen jener Pumpe *22* stattfindet, worauf mittels eines zweiten Handhebels *75* ein Riemenscheibengetriebe *34*, *35*, *36* in Tätigkeit gesetzt wird, welches unter Mitwirkung einer Kurvenscheibenmenge *45*, *46*, *54*, *56*, *61* das Umziehen und Stillsetzen der Garnsträhne veranlaßt, sowie das Öffnen bez. Schließen der Ventile für die Flüssigkeitsleitungen zum Zwecke der Abführung der gebrauchten Lauge, der Zuführung des Spülwassers, der Abführung des letzteren und das Umlegen des Abflußrohres *20* für das Spülwasser über dem Doppelbehälter *86*, *87* bewirkt.

Mercerisiermaschine für Garn von L. Cipollina (D. R. P. Nr. 157 323).

Bleicherei, Färberei, Zeugdruck.

Apparate. Vorrichtung zum Behandeln von Kötzern, Spulen u. dgl. mit kreisenden Flüssigkeiten, bei welcher der im Flüssigkeitsbehälter angeordnete rohrförmige Materialträger an die Saug- und Druckleitungen der Pumpe angeschlossen ist, von H. Krantz (D. R. P.

Nr. 156 801), ist dadurch gekennzeichnet, daß der Materialträger (Fig. 35) von einer diagonalen Scheidewand durchzogen ist, wodurch zwei Kammern gebildet werden, deren Querschnittsinhalte in dem Maße sich verringern, wie die Entfernung der Querschnitte von der Flottenleitung zunimmt.

Vorrichtung zum Behandeln von Textilgut mit kreisender Flotte unter Benutzung eines das Textilgut durchsetzenden, oben offenen Flottenleitungsrohrs von H. Krantz (D. R. P. Nr. 156 800) ist dadurch gekennzeichnet, daß dieses als Druck- oder Saugrohr zur Verwendung kommende Leitungsrohr der Höhe nach aus Teilen zusammengesetzt ist, zu dem Zweck, die Höhe des Leitungsrohres entsprechend der Menge des zu behandelnden Textilgutes ändern zu können.

Verfahren zum Behandeln von Textilstoffen in Wickelform mit Flüssigkeiten von T. de Naeyer (D. R. P. Nr. 163 610) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Wickel nach seiner Herstellung von dem Rohre o. dgl., auf welchem er gebildet wurde, auf ein Rohr von kleinerem Durchmesser übergeschoben und auf diesem der Einwirkung der Flüssigkeit unterworfen wird.

Eine Vorrichtung zum Behandeln von Faserbandspulen mit kreisender Flotte von F. Masurel und L. Ehrhardt (D. R. P. Nr. 157 324) ist dadurch gekennzeichnet, daß der mit der Flottenleitung in Verbindung gebrachte Deckel *B* (Fig. 36) des die Spule in bekannter Weise aufnehmenden Behälters *A* von einem Hebel getragen wird und gleich wie der ebenfalls an die Flottenleitung angeschlossene Boden des Behälters einen in das Innere der Spule eintretenden Flottenleitkegel mit durchbrochenem Mantel trägt.

Fig. 35.

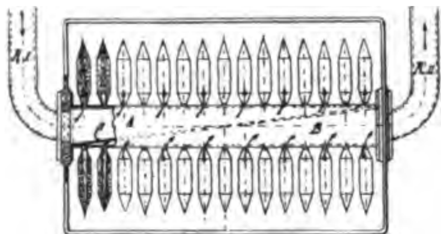
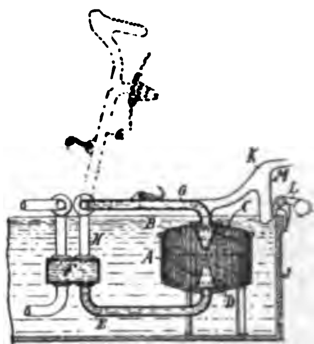


Fig. 36.



Vorrichtung zum Färben u. s. w. von Textilmaterialien mit kreisender Flotte unter Benutzung eines in einen offenen Flottenbehälter eingesetzten, durch eine Flottenkammer in zwei Abteile geteilten Materialbehälters, von A. Daumas (D. R. P. Nr. 156 814), ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise mit durchlochten Seitenwandungen versehene Flottenkammer durch eine in Richtung des Flottenstromes angeordnete Zwischenwand *O* (Fig. 37) in zwei Unterkammern geteilt ist, die beide gegen den Flottenbehälter durch feste

Wandungen abgeschlossen und so mit dem Saug- und Druckrohr der Pumpe in Verbindung gebracht sind, daß beim Arbeiten der Pumpe die in die eine Flottenunterkammer *D* eingeführte Flotte durch die anliegende Materialienkammer *A* in den Flottenbehälter gedrückt wird, von wo die Pumpe die Flotte durch die andere Materialienkammer A^1 in die dieser benachbarte Flottenunterkammer saugt.

Schleudermaschine mit Flüssigkeitsumlauf von J. Selwig (D. R. P. Nr. 160 908 u. 160 909) ist dadurch gekennzeichnet, daß der letztere durch ein oder mehrere Rohre *t t* (Fig. 38) zu stande kommt,

Fig. 37.

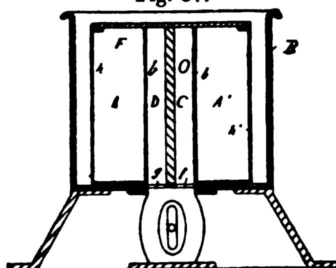
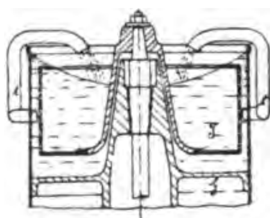


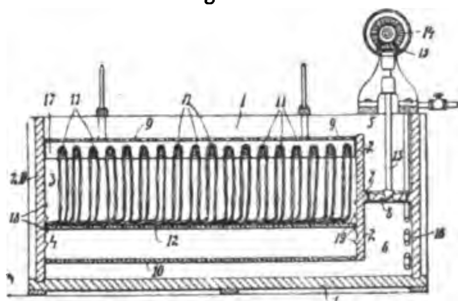
Fig. 38.



welche aus der Gehäusewandung in beliebiger Höhe tangential oder unter spitzem Winkel (im Sinne der Drehung) austreten sowie über der Schleudertrommel münden, indem bei der Drehung der Trommel die Flüssigkeit aus dem Zwischenraume zwischen letzterer und der Gehäusewandung in die Rohre hineingetrieben und in das Innere der Trommel über deren oberen Rand hinweg zurückgeleitet wird.

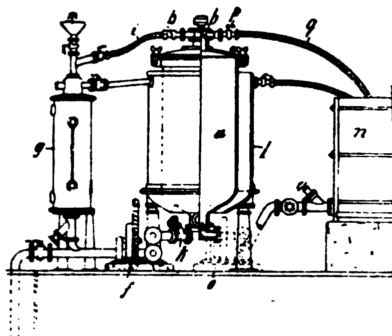
Vorrichtung zum Färben von Strähngarn, Kammzug u. dergl. Textilmaterial in hängendem Zustand mit Einrichtung zur Bewegung der Flotte und einem zur gleichmäßigen Verteilung der Flotte dienenden, unterhalb des Arbeitsgutes angebrachten Zwischenboden, von A. T. Sarfert (D. R. P. Nr. 159 421), ist dadurch gekennzeichnet, daß über dem Flottenverteilungsboden *10* (Fig. 39) ein als durchlochter Boden oder Rost ausgebildeter Träger *12* für das Arbeitsgut vorgesehen ist, welcher das Arbeitsgut von unten stützt und dadurch das Arbeitsgut an seinen Aufhängestellen auf den Garnträgern teilweise entlastet, um der Flotte daselbst einen leichteren Durchtritt zu gewähren.

Fig. 39.



Die Vorrichtung zum Bleichen von G. Steinberger (D. R. P. Nr. 159 538) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichkessel *a* (Fig. 40), die Flüssigkeitspumpe *f* und die zur Erhitzung der Behandlungsflüssigkeit vorgesehene Heizvorrichtung *g* bez. die mit Bleichflüssigkeit gefüllten Behälter *n* in je einen geschlossenen Flüssigkeitskreislauf eingeschaltet werden können und dabei beide Flüssigkeitsläufe von einem ihnen gemeinsamen Durchgangsventil *b* mit veränderbarer Gewichtsbelastung beherrscht werden.

Fig. 40.



Färbevorrichtung mit einem in einem Flüssigkeitsbehälter unter dessen Flüssigkeitsspiegel stehenden Arbeitsgutbehälter der Vacuum Dyeing Machine Cp. (D. R. P. Nr. 161 352) ist dadurch gekennzeichnet, daß Flüssigkeitsbehälter und Arbeitsgutbehälter in den an die Pumpe angeschlossenen Flüssigkeitslauf durch je zwei Anschlüsse eingeschaltet sind, deren Verbindungsrohre je nach der Stellung zweier Dreiweghähne die Flüssigkeit (Flotte oder Waschwasser) durch den Arbeitsgutbehälter in zueinander entgegengesetzten Richtungen zu führen vermögen.

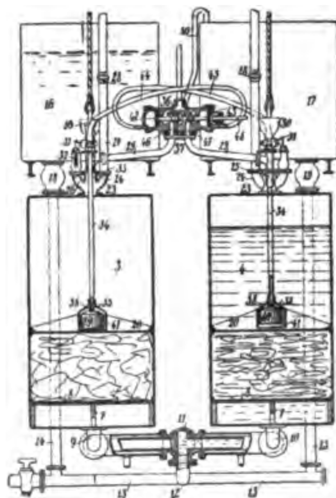
Der Färbebottich von L. Mascelli (D. R. P. Nr. 165 172) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Flottensammelraum in seinem oberen Teil ein offenes Rohr zum Zuleiten von gespanntem Dampf und in seinem unteren Teile eine Vorrichtung zum Kochen der Flotte (etwa geschlossene Dampfschlange o. dgl.) besitzt, und daß Färbebottich und Flottensammelraum durch ein vom Bottichboden ausgehendes und über dem Boden des Flottensammelraumes mündendes Rohr in Verbindung stehen, in dessen mittlerer Höhe ein Dreiweghahn eingeschaltet ist, welcher gestattet, beim Anstellen des gespannten Dampfes die ganze Flotte aus dem Sammelraum in den Bottich überzuführen oder die Flotte nur bis zur Höhe des Dreiweghahnes in den Bottich zu drücken.

Vorrichtung zum Färben und Bleichen vermittels mehrerer unter sich und mit einer Pumpe verbundener Behälter, die von der Flüssigkeit einzeln oder gemeinsam durchströmt werden können, von Holle & Cp. (D. R. P. Nr. 159 746), ist dadurch gekennzeichnet, daß die in den Verbindungsrohren der Behälter bez. in den Zu- und Ableitungsrohren zur Pumpe angebrachten, zur Steuerung der Flüssigkeit dienenden Hähne mit einem Steuerhebel in der Weise in Verbindung gebracht sind, daß durch Bewegen des Steuerhebels in drei verschiedene Stellungen jeder Behälter für sich oder alle Behälter hintereinander von der Flüssigkeit durchströmt werden können.

Verfahren zum Bleichen von Geweben von O. Benter (D. R. P. Nr. 161 353) ist dadurch gekennzeichnet, daß sie in vollkommen ausgebreitetem, längsfaltenfreiem Zustande der Einwirkung der Bleichflüssigkeit in einem Vakuumbehälter unterworfen werden, zu dem Zwecke, eine möglichst gleichmäßige Einwirkung stark wirkender Bleichmittel auf das Gewebe zu erreichen und somit den Bleichvorgang ohne Nachteile für die Güte der Bleichung beliebig beschleunigen zu können.

Färbevorrichtung mit zwei geschlossenen Materialbehältern, durch welche die Flotte wechselweise unter Vermittelung eines Druckmittels bewegt wird, von A. Henneberg und E. Lepers (D. R. P. Nr. 161 354), ist dadurch gekennzeichnet, daß über der beweglich angeordneten oberen der beiden Siebplatten *8*, *20* (Fig. 41), zwischen denen das Arbeitsgut in jedem der beiden Behälter in bekannter Weise gelagert ist, eine Glocke *35* vorgesehen ist, die durch ein Rohr *34* an das Steuergehäuse für das Druckmittel angeschlossen und mit einem Schwimmerventil *39*, *38* ausgerüstet ist, welches bei dem durch das Druckmittel bewirkten Sinken der Flotte bis unter die Ventilglocke in dem einen Behälter dem Druckmittel den Zutritt zu dem Steuergehäuse freigibt, worauf das Druckmittel die Umstellung des Steuerorganes bewirkt und damit in den zweiten Bottich übertritt.

Fig. 41.

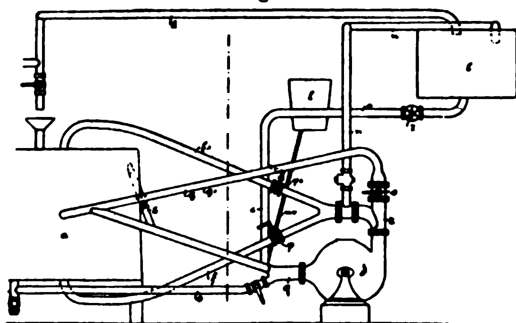


Eine Bäuchvorrichtung für Gewebe, Kettengarne u. dgl. von F. Gebauer (D. R. P. Nr. 161 550) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Hindurchführen des Arbeitsgutes durch die Bäuchkammer mit Hilfe von wagerecht übereinander angeordneten, sich entgegengesetzt zueinander bewegenden Tragbahnen erfolgt, auf welchen das Arbeitsgut lose geschichtet ruht und durch erhitzte Lauge berieselt wird, während es beim Übergang von einer Tragbahn auf die andere durch Lagenänderung gleichzeitig gewendet wird.

Vorrichtung zum Färben, Bleichen, Imprägnieren und Waschen von Garnen, Geweben u. dgl. mit geschlossenem Arbeitsgutbehälter und einer Schleuderpumpe für den Kreislauf der Flüssigkeit, von A. Flertzheim (D. R. P. Nr. 163 608), ist dadurch gekennzeichnet, daß sowohl der Saugstutzen *q* (Fig. 42 S. 410) wie der Druckstutzen *r* der Pumpe *d* durch Rohrleitungen an den Boden und Deckel sowie an zwei sich diametral gegenüberliegende Stellen in der mittleren Höhe des Arbeitsgutbehälters angeschlossen sind, wobei die Rohrleitungen mit

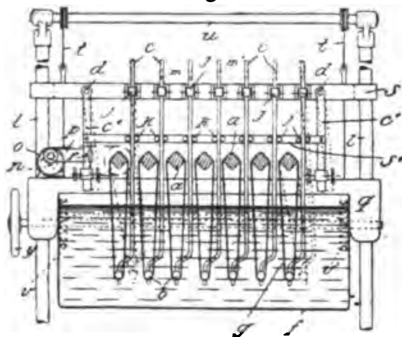
Hähnen ausgerüstet sind, mit deren Hilfe es möglich ist, die Flüssigkeit von oben und unten in den Behälter zu drücken und in der mittleren Höhe des Behälters abzusaugen oder den entgegengesetzten Kreislauf der Flüssigkeit herbeizuführen.

Fig. 42.



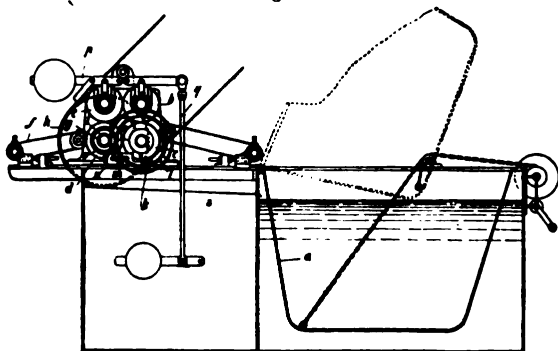
Färbevorrichtung für Strähngarn mit in die Strähne reichenden und quer zu den Strähnen hin- und herbewegbaren Stäben von O. Kunz (D. R. P. Nr. 164 119) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Aufhängewalzen *a* (Fig. 43) für die Strähne und die in die Strähne reichenden Stäbe *b* durch eine gemeinsame Vorrichtung derart aus dem Färbebade aushebbar sind, daß die zugehörigen Walzen und Stäbe beim Heben einander sich nähern, um das Auflegen der Strähne zu erleichtern.

Fig. 43.



Verfahren zum Weiterbehandeln von in der Indigoküpe gefärbtem losen Material von Esser & Cp. (D. R. P. Nr. 158 211) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks schnelleren Zutritts von Sauerstoff in das Innere des Materials dieses dadurch aufgeschlossen wird, daß es unter Zurückhaltung beim Ausquetschen mit gesteigerter Geschwindigkeit abgezogen wird. Die Küpenquetsche zur Ausführung des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß hinter dem gewöhnlichen Quetschwalzenpaare *b c* (Fig. 44) weitere Quetschwalzenpaare angeordnet sind, deren

Fig. 44.



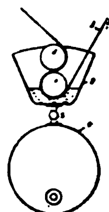
Umfangsgeschwindigkeit sich mit Bezug auf die der vorhergehenden Quetschwalzen fortlaufend steigert.

Vorrichtung zum Färben, Waschen, Trocknen u. dgl. von Textilgut auf gelochten Cylindern und im offenen Bottich von H. Krantz (D. R. P. Nr. 164 797) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitsgutträger in einer den erforderlichen Arbeiten entsprechenden Anzahl auf einem in dem Bottich gelagerten Drehkörper in revolverartiger Verteilung angeordnet sind und durch Schaltung des Drehkörpers um seine wagerechte Achse in bekannter Weise nacheinander an die zur Durchführung der verschiedenen Arbeitsprozesse vorgesehenen Rohrleitungen ausgeschlossen werden.

Führungswalze für Vorrichtungen zum Färben von Kettengarn in Strangform der Vacuum Dyeing Machine Cp. (D. R. P. Nr. 158 029) ist dadurch gekennzeichnet, daß die für das Durchtreiben der Färbeflüssigkeit durch das Garn auf dem Walzenumfange vorgesehenen Öffnungen sich auf dem Grunde von Rillen befinden, in welchem der Garnstrang läuft.

Vorrichtung zum Imprägnieren oder anderweitigen Behandeln von Stoffbahnen u. s. w. mit Flüssigkeiten von O. A. Nürnberger (D. R. P. Nr. 156 195) ist dadurch gekennzeichnet, daß der bekannte, mit Quetschwalzenpaar *1* (Fig. 45) ausgerüstete Flüssigkeitstrog durch eine Rohrleitung *5* an einen geschlossenen Vorratsbehälter *4* für die Imprägnier- oder sonstige Flüssigkeit angeschlossen ist, aus welchem diese durch Druck nach dem Flüssigkeitstrog getrieben werden kann.

Fig. 45.



Verfahren zum Kühlen der Ware nach Beendigung des Färbevorganges bei Stückfärbemaschinen von F. W. Bündgens (D. R. P. Nr. 163 765) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlwasser unten am Boden in den Bottich eingeführt wird und damit die dadurch verdrängte heiße Flotte den Bottich in seinem oberen Teile verläßt.

Vorrichtung zum Abmustern während des Färbens von Spulen auf durchbrochenen Hülsen von Wegmann & Cp. (D. R. P. Nr. 165 427) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Hülsen an der Rohrleitung für die Flotte derart schwenkbar angeordnet sind, daß die Hülsen mindestens teilweise mit den auf ihnen sitzenden zu färbenden Gespinsten über die Oberfläche der Farbflotte gebracht und so gemustert werden können.

Verfahren zum Färben von Geweben in schattenartig verlaufenden oder ineinander übergehenden Farben von G. Schleber A.-G. (D. R. P. Nr. 161 880) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Eintauchtiefe des in die Färbeflüssigkeit eingehangenen Gewebes unter fortwährendem stetigen oder unterbrochenen Zufluß von Farbstofflösungen entweder derselben Farbe oder verschiedener Farben geändert wird.

Vorrichtung zum Auftragen von Farben u. dgl. auf Gewebe, Papier u. s. w. mittels Zerstäubers von C. L. Burdick (D. R. P. Nr. 159 657) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Öffnen und Schließen des Farb- und Luftventils durch einen Elektromagneten bewirkt wird.

Vorrichtung zum Aufspritzen von Farben auf Gewebe, Papier o. dgl. von C. L. Burdick (D. R. P. Nr. 164 288) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Farbdüsen zu mehreren nebeneinander und reihenweise versetzt hintereinander angeordnet sind, um beim Aufspritzen von Farbe auf den zu den Düsenreihen querbewegten Stoff eine durchgehend gleiche Färbung zu erreichen.

Verfahren zur Herstellung buntfarbiger Spitzen o. dgl. durch Färben von G. C. P. Schneider (D. R. P. Nr. 164 117) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Farben mittels des Zerstäubers aufgetragen werden.

Verfahren zum Mustern seidener Stoffe mittels des Zerstäubers von J Cadgène (D. R. P. Nr. 161 168) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf den Seidenstoff ein fettiger Mastix nach einer Zeichnung aufgetragen wird, hierauf mittels des Zerstäubers gleiche oder verschiedene, ein- oder mehrtönige Farben aufgesprüht werden und schließlich der Mastix entfernt wird, so daß die von ihm bedeckt gewesenen Stoffteile als rein weiße Stellen erscheinen, während die mastixfreien Stellen eine glatte oder regenbogenartig schattierte Färbung aufweisen.

Vorrichtung zum Färben mittels Zerstäubers und Schablone von E. Marinier (D. R. P. Nr. 164 289).

Verfahren zum streifenförmigen Bedrucken von Garn, insbesondere Kettengarnen, von A. Hofmann (D. R. P. Nr. 157 551 u. 161 724), ist dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb der jeweils zu bedruckenden Kettenfadenlänge sämtliche Streifen gleicher Farbe gleichzeitig und sämtliche Streifen verschiedener Farben in einem Arbeitsgange hintereinander aufgetragen werden.

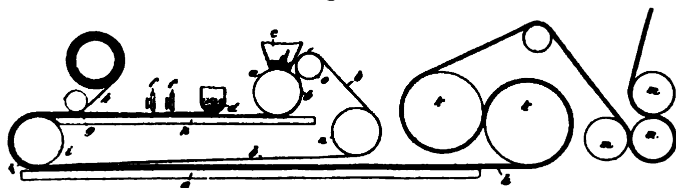
Maschine zum Bedrucken von Kettengarn u. dgl. mit Drucktisch und über demselben geführten Druckwalzen von W. B. Keefer (D. R. P. Nr. 159 983) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Drucktisch durch einen Körper von polygonalem Querschnitt gebildet wird, welcher eine schrittweise Drehbewegung ausführt und dabei das Garn zum Zwecke der Weiterbewegung durch Reibung mitnimmt.

Vorrichtung zur Herstellung von Linoleum o. dgl. mit tiefgehender Musterung durch Aufbringen von Deckmassefiguren vermittels Musterwalzen auf eine Hilfsunterlage und Bedeckung des Figurengrundes mit anderer Deckmasse der Bremer Linoleumwerke Delmenhorst (D. R. P. Nr. 165 030) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsunterlage *b* (Fig. 46) als endlose Bahn ausgebildet und um die sich drehende Musterwalze *a* mit der Umfangsgeschwindigkeit der letzteren derart herumgeführt wird, daß sie jene Seite der Musterwalze *a* bedeckt, welche die Deckmasse von der Empfangsstelle bis zur Abgabe-

stelle trägt und somit selbst die Deckmasse in den Vertiefungen der Musterwalze *a* festhält.

Vorrichtung zur Herstellung von durchgemusterten Teppichen, Tapeten u. dgl. aus feinkörniger, verschieden gefärbter

Fig. 46.



Linoleummasse unter Benutzung hin- und herbeweglicher Schablonen oder Musterformen, Plattenvorpressung und Walzennachpressung von A. F. Lundeberg (D. R. P. Nr. 159 523) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Erzielung eines ununterbrochenen Arbeitsganges die zum Vorpressen der noch losen Deckmasseschicht dienende Plattenpresse mit der Musterform starr verbunden ist, und beide derart hin- und herbewegt werden, daß sie stets auf aneinanderstoßende, gleichmäßige Flächenabschnitte der Linoleumbahn bei einem beständigen Fortschreiten der letzteren zur Wirkung gelangen.

Verfahren zur Herstellung von holz- oder stoffähnlich aussehendem, durchgemustertem Linoleum o. dgl. durch Aufwalzen verschieden gefärbter, gekrönter Deckmassen auf das Grundgewebe von L. W. Seeser (D. R. P. Nr. 160 371).

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 163 619) werden von den verschiedenen Deckmassen einzelne oder alle vor dem Aufwalzen als musterbildende Anhäufungen von Körnern gleicher Art auf das Grundgewebe gebracht.

Verfahren der Herstellung von Linoleummosaik von F. Walton (D. R. P. Nr. 160 313) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Unterlagsgewebe mit dem Mosaikmuster entsprechenden Zellen o. dgl. aus Linoleummasse versehen wird und in diese Zellen die dem Mosaikmuster entsprechenden Linoleumtafeln eingelegt werden.

Patentierte Verfahren. Erzeugung von Buntätzdrucken. In der Literatur ist ein Verfahren beschrieben, um mit Hilfe der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hydrosulfite Ätzeffekte auf gefärbten Böden hervorzubringen. Während dieses Verfahren bei der Herstellung von weißen Mustern gute Resultate liefert, ergeben sich bei der Herstellung von Bunteffekten infolge der mangelhaften Fixierung der zur Illumination verwendbaren Farbstoffe große Schwierigkeiten. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 165 219) hat nun gefunden, daß man wesentlich bessere Resultate erzielt, wenn man den aus Hydrosulfit-Formaldehyd, Tannin, basischen Farbstoffen und einer Verdickung bestehenden Druckfarben aromatische Amino-

verbindungen, z. B. Anilin, m-Chloranilin, Dimethylanilin, o-Toluidin, m-Xylidin, Naphtylamin, Diphenylamin u. s. w. zusetzt. In manchen Fällen ist es dabei vorteilhaft, die Aminoverbindungen erst durch ein geeignetes Mittel, z. B. Alkohol, in Lösung zu bringen. Dieser Zusatz einer Aminoverbindung verhindert die Abscheidung des Farbstoffs in der Druckfarbe, so daß die Nuancen voller und gleichmäßiger ausfallen. Auch werden die Ätzfarben dadurch wesentlich haltbarer. — Es werden z. B. zu je 1 *l* der aus 2 k Formaldehyd-Hydrosulfit, gelöst in 1 *l* Gummiverdickung, bestehenden Stammfarbe für Weiß zugefügt: 160 g Tannin, $^1/_{16}$ *l* Wasser, $^3/_{16}$ *l* Alkohol verdünnt, dann $^1/_8$ *l* Anilin. Zu diesem Gemisch fügt man 40 bis 50 g eines basischen Farbstoffs, gelöst in einer möglichst kleinen Menge Gummiverdickung hinzu. Die Reihenfolge bei Bereitung der Druckfarben kann beliebig geändert werden. Nach dem Druck wird die Ware 5 bis 10 Minuten mit trockenem, möglichst luftfreiem Dampf gedämpft. Danach wird durch Brechweinstein und dann durch ein schwaches oxydierendes Bad aus chromsauren Salzen oder Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. geführt. Statt der Passage durch dieses Bad kann die Oxydation auch durch längeres Verhängen an der Luft herbeigeführt und zur besseren Fixierung der Illuminationsfarben ein zweites längeres Dämpfen eingeführt werden.

Verfahren zur Erzeugung echter Braunnuancen auf Baumwolle derselben Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 164 123) besteht darin, daß man 1.5-Dioxynaphthalin in alkalischer Lösung mit oder ohne Zusatz alkalischer Beizen aufdruckt und dämpft. Z. B.:

40 g	1.4-Dioxynaphthalin,
40 „	Natronlauge 40° Bé.,
220 „	Wasser,
700 „	Tragantschleim 5 Proz.
1000 g	

Man dämpft bei etwa 0,2 Atm. 1 Stunde, spült und seift. — Oder

40 g	1.5-Dioxynaphthalin,
40 „	Natronlauge 40° Bé.,
170 „	Wasser,
700 „	Tragantschleim 5 Proz.,
50 „	alkalische Chrombeize 21° Bé.
1000 g	

Man dämpft bei etwa 0,2 Atm. ungefähr 1 Stunde, spült und seift. Die so erhaltenen Braunnuancen besitzen eine sehr gute Wasch-, Licht- und Chlorechtheit.

Verfahren zum gleichzeitigen Aufdruck von Indigo und Alizarinfarben oder ähnlichen Beizenfarbstoffen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 159 414). Indigo gleichzeitig neben anderen echten Farben, wie z. B. Alizarinfarben, aufzudrucken, ist eine Aufgabe, an welcher schon vielfach gearbeitet worden ist, bisher jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Das Schlieper-

Baumsche Glukoseverfahren gestattet infolge seiner eigenartigen Bedingungen nicht die gleichzeitige Mitverwendung von echten Beizenfarbstoffen, weil Indigo durch ganz kurzes Dämpfen, z. B. während $^3/_4$ Minuten, mit feuchtem, ungespanntem Dampf fixiert wird, Alizarinfarben aber der Einwirkung von trockenem, am besten gespanntem Dampf während 1 bis 2 Stunden zur richtigen Entwickelung bedürfen. Die bisherigen Versuche zur Kombination von Indigo mit Alizarinfarben im Kattundruck gingen immer von dem Gedanken aus, die Fixation des Indigos derjenigen der Alizarinfarben anzupassen. Diese Versuche sind jedoch entweder völlig fehlgeschlagen oder sie führten zu ganz bestimmten, eigenartigen Resultaten, z. B. anstatt zu blauen zu grauen Indigodrucktönen. Das im Pat. 122 033 beschriebene Verfahren bietet mancherlei technische Schwierigkeiten. In erster Linie ist das genaue Innehalten der hohen Temperaturen (über 104°) in der Praxis nicht leicht durchzuführen, außerdem erfordert das Verfahren besondere Apparate, und die danach erhaltenen Resultate sind bisher für die Praxis als nicht genügend anzusehen. — Es wurde nun ein Verfahren gefunden, nach welchem es gelingt, Indigo in technisch leicht ausführbarer Weise gleichzeitig mit Alizarinfarben oder analogen Beizenfarbstoffen zu drucken, so daß die guten Echtheitseigenschaften beider Farbstoffe zum vollen Ausdruck kommen. Dieses Verfahren beruht darauf, daß die Fixierungsbedingungen des Indigos nicht denjenigen der Alizarinfarbstoffe angepaßt werden, sondern daß umgekehrt der Alizarinfarbendruck den Erfordernissen des Indigodrucks angepaßt wird. Das Verfahren besteht darin, daß man die geeignet präparierte Druckware zunächst so behandelt, wie es für den Indigodruck erforderlich ist, wobei die Alizarinfarben bereits provisorisch befestigt, aber noch nicht vollkommen entwickelt werden, alsdann durch Waschen der Ware den Indigo fertig entwickelt und erst dann bis zur vollen Befestigung und Entwickelung der Alizarinfarben in der für diese üblichen Weise weiter dämpft. Letztere Operation hält der bereits fixierte Indigo aus, ohne eine störende Veränderung zu erleiden. Das Verfahren bietet auch noch den Vorteil, daß es sich mittels der üblichen Apparate, welche in jeder mit diesen Artikeln arbeitenden Druckerei vorhanden sind, ausführen läßt. — Zur praktischen Ausführung des Verfahrens wird der mit Traubenzucker und gleichzeitig mit Türkischrotöl präparierte Stoff in der üblichen Weise mit einer Druckfarbe aus Indigo, Natronlauge und Verdickung sowie mit einer auf gewöhnliche Weise mit Alizarinfarben und den notwendigen Beizen hergestellten Druckfarbe bedruckt. Nach gutem Trocknen dämpft man den Stoff etwa $^3/_4$ Minuten mit feuchtem Dampf in einem für Indigo geeigneten Dämpfapparat, wäscht dann behufs Entwickelung des Indigos sorgfältig in lufthaltigem Wasser, trocknet den Stoff wieder und dämpft nunmehr noch 1 Stunde ohne Druck in einem Continuedämpfer oder bei $^1/_2$ Atm. in geschlossenem Apparat. Durch gutes Waschen und leichtes Seifen wird die Operation beendet. — Für Indigo neben Alizarinrot behandelt man den Stoff mit einer Lösung von 200 g Traubenzucker, 50 g Türkischrotöl D, 2 cc Ammoniak auf 1 *l*

Wasser, trocknet und bedruckt ihn mit folgenden Farben: a) Indigo. Verdickung S: Man rührt 320 g gebrannte Stärke mit 340 cc Wasser an, setzt 1 *l* Natronlauge 45° Bé. zu und erwärmt 1/4 Stunde auf 60 bis 80°; die fertige Verdickung wird kalt gerührt.

150 g Indigo rein in Teig B. A. S. F.,
850 „ Verdickung S
1000 g

b) Alizarinrot.

150 g Alizarin G. F. X. 20 Proz. werden mit
520 „ Stärkeverdickung angerührt, hierauf werden
80 „ essigs. Kalk 10° Bé.,
75 „ Türkischrotöl D,
80 „ Rhodanaluminium 20° Bé.,
95 „ milchs. Zinn 27° Bé.
1000 g

zugesetzt und gut gemischt. — Für Indigo neben Alizarinorange, Chrombeize: Indigo wie bei Beispiel I. — Alizarinorange:

200 g Alizarinorange A werden mit
50 „ Essigsäure 6° Bé. (30 Proz.),
100 „ essigs. Chrom 20° Bé. B. A. S. F.,
650 „ Verdickung
1000 g

angerührt und gut vermischt. — Für Indigo neben Alizarin, Eisenbeize: Indigo wie bei Beispiel I. — Alizarin:

50 g Alizarin V 1 neu 20 Proz. werden mit
250 „ Essigsäure 6° Bé. (30 Proz.),
75 „ essigs. Kalk 10° Bé.,
25 „ essigs. Eisen 15° Bé. gemischt und mit
600 „ Verdickung
1000 g

gut vermischt. — Für Indigo neben Anthracenbraun, neutrale Chrombeize: Indigo wie bei Beispiel I. — Anthracenbraun:

200 g Anthracenbraun werden mit
30 „ Borax auf dem Wasserbade gelöst und mit
706 „ Verdickung und
64 „ neutraler Chrombeize angerührt
1000 g

An Stelle der obigen Alizarinfarbstoffe lassen sich mit gleichem Erfolge sämtliche überhaupt für den Druck geeignete analoge Beizenfarbstoffe verwenden.

Indigodruckverfahren. Nach J. Ribbert (D. R. P. Nr. 163 276) kann bei Herstellung von Indigoartikeln die Rückseite der Ware ganz beliebig heller gefärbt werden als die Vorderseite. Es ist gefunden worden, daß die Pappreserven, wie sie gewöhnlich bei dem Blaudruckverfahren zur Anwendung kommen, auch bei dem Indigodruckverfahren Anwendung finden können, weil sie auch hier reservierend

wirken, und daß diese Reserven, nachdem sie bei dem Druckverfahren reservierend gewirkt haben, ihre reservierende Wirkung, und zwar auch in der Continueküpe weiter beibehalten. Unter Blaudruckverfahren wird das Färbeverfahren für Indigo verstanden, nach welchem die weiße Ware zuerst mit dem Reservepapp bedruckt, dann getrocknet und in die Küpe, die den reduzierten Indigo enthält, gebracht, herausgenommen und an der Luft oxydiert wird, wobei die Ware dann verschiedene Male in die Küpe gebracht und wieder oxydiert wird, je nach der Nuance, die man erzielen will. Bisher hat man geglaubt, bei dem Indigodruckverfahren könne allein Schwefel als Reservage dienen; es hat sich aber gezeigt, daß die gewöhnlichen Pappreserven selbst bessere Resultate und klarere Umrisse der Dessins ergeben als die Schwefelreserven. — Unter Indigodruckverfahren wird dasjenige Färbeverfahren für Indigo verstanden, bei dem die weiße Ware zunächst mit einem Reduktionsmittel (Glukose) imprägniert, dann getrocknet wird. Hierauf wird die Reserve (bisher nur Schwefel) aufgedruckt, getrocknet, und der geeignet verdickte alkalische Indigoteig aufgedruckt oder aufgeflatscht und schließlich gedämpft, wodurch die Reduktion des Indigos (durch Glukose) erfolgt. Nach dem Dämpfen wird der Indigo auf der Faser befestigt, was durch Passieren durch Wasser, um das Alkali zu entfernen, und Oxydation an der Luft geschieht. Das Blaudruckverfahren unterscheidet sich also von dem Indigodruckverfahren im wesentlichen dadurch, daß bei ersterem die Ware in der reduzierten Indigolösung getränkt, bei dem letzteren der Indigo nicht reduziert aufgedruckt und erst auf der Ware selbst reduziert wird. — Man ist nun in der Lage, sowohl die allgemein üblichen Verfahren zur Herstellung von Indigoartikeln viel einfacher zu gestalten als auch schönere, reibechtere Ware mit einer Rückseite, die ganz unabhängig von der Färbung der Vorderseite beliebig hell gefärbt ist, herzustellen. — Wie gewöhnlich bei dem Indigodruckverfahren wird die Ware mit einem Reduktionsmittel für den Indigo, also z. B. mit einer Glukose- bez. Traubenzuckerlösung von ungefähr 8° Bé. imprägniert und getrocknet. Sodann wird entweder auf der Walzendruckmaschine oder der Perrotine eine bei dem Blaudruckverfahren übliche Reservepappmasse aufgedruckt von etwa nachstehender Zusammensetzung:

24 k Grünspanansatz (1 T. Grünspan, 1 T. Wasser),
12 „ Blaustein (Kupfervitriol),
10 *l* Wasser,
16 k Kaolin,
46 „ schwefelsaures Blei,
14 „ gebrannte Stärke,
32 „ salpetersaures Blei,
20 „ Bleizucker,
40 „ Gummilösung 1:1,
5 „ Kupfernitrat,
2 „ Alaun,

oder falls weiß neben Buntreserven erzeugt werden soll, wendet man für weiß eine von Bleisalzen freie Reservage nachstehender Zusammensetzung an:

12 k Grünspanansatz (1 T. Grünspan, 1 T. Wasser),
6 „ Blaustein (Kupfervitriol),
2 „ Zinkvitriol,
2 „ Kupferacetat,
1 *l* Essigsäure,
5 „ Wasser,
16 k China Clay,
5 „ gebrannte Stärke,
20 „ Gummilösung 1:1,
3 „ Kupfernitrat.

Bemerkt wird hierzu, daß, wie auch sonst, das Verfahren an die Zusammensetzung der Reserve nicht streng gebunden ist. Die Reserven können in Bezug auf ihre Zusammensetzung auch Änderungen erfahren, wie man andererseits auch noch andere Salze, wie Mangan-, Nickel- u. s. w., zum Reservieren benutzen kann. Nachdem die mit der Reserve bedruckte Ware getrocknet ist, wird die bedruckte rechte Seite mit einer alkalischen Indigodruckfarbe überflatscht bez. ganz oder teilweise überdruckt, von beispielsweise folgender Zusammensetzung:

1000 g Maisstärke,
2000 „ British Gum,
2500 „ Wasser,
18½ k Natronlauge 37° Bé.,
12 „ Indigoansatz.

Indigoansatz:

87 k Indigo 20 Proz. Teig,
68 „ Natronlauge 37° Bé.,
58 „ Ätznatron fest.
Das Ganze auf 250 k gebracht.

Die Zusammensetzung der Indigodruckfarbe bezüglich ihres Gehalts an Indigo wird natürlich der jeweilig zu erzielenden Nuance entsprechend geändert. Nach dem Überdrucken bez. Überflatschen mit der Indigodruckfarbe wird gut getrocknet, die Ware wird dann während 20 bis 30 Sekunden in einem entsprechenden Continuedämpfer zur Reduktion des aufgedruckten Indigos gedämpft. Die Ware wird nun entwickelt, indem sie mit Wasser bez. mit Säure gewaschen wird, wobei auf der bedruckten Seite die echte Indigofarbe mit scharfen Musterungen hervorgerufen wird. Die Ware kann nun verwendet oder in ganz beliebiger Weise weiterbehandelt und mit Indigo- oder anderen Farben bez. Musterungen bedruckt und versehen werden. — Die Pappreserven können in bekannter Weise durch Nachbehandeln verändert, z. B. chromiert werden. Es ist weiter gefunden worden, daß die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Ware noch in der Küpe weiter gefärbt werden kann, indem die Pappreserven ihre reservierende Wirkung auch hier noch beibehalten, wodurch sich ganz neue Wirkungen erzielen lassen. Das Färben könnte natürlich sowohl in der Senk- als auch in

der Continueküpe geschehen. Da jedoch die Continueküpe viele Vorteile bietet und ohne weiteres anwendbar ist, so wird man natürlich die Continueküpe vorziehen. Die wie im 1. Beispiel behandelte Ware, die mit Glukose behandelt, mit der gewöhnlichen Reserve bedruckt, mit Indigo überflatscht und gedämpft ist, wird, ohne daß sie vorher gewaschen zu werden braucht, direkt in die Continueküpe eingeführt und erhält so viel Züge in der Küpe, wie zur gewünschten Nuancierung der Rückseite erforderlich ist. Wenn die Ware aus der Continueküpe austritt, hat sich der nach dem Indigoverfahren aufgeflatschte und reduzierte Indigo oxydiert, und die Rückseite ist ebenfalls gefärbt. Durch den Dämpfprozeß im Indigodruckverfahren haben sich die Reserven noch verfestigt. Wird nun die Ware mit Säure behandelt und gewaschen, so wird der Reservepapp entfernt, und die Ware erscheint mit Zeichnungen versehen, auf der Vorderseite dunkel und auf der Rückseite heller gefärbt. — Dieses Verfahren gestattet, ganz unabhängig von der Färbung der Vorderseite die Rückseite beliebig heller zu färben.

Verfahren zur Verbesserung der Tragechtheit mit Indigo gefärbter Wollwaren nach F. Rechberg (D. R. P. Nr. 162 198). Die mit Indigo gefärbten Wollwaren stehen bekanntermaßen in ihrer Echtheit unübertroffen da, denn es gibt bisher keinen natürlichen oder künstlichen Farbstoff, welcher auf Wolle gefärbt es in Bezug auf Echtheit gegen Licht, Luft, Alkali, Wäsche u. s. w. mit dem hervorragend echten Indigo aufnehmen könnte. Dennoch haftet den mit Indigo hergestellten Färbungen ein Nachteil an, dessen Beseitigung bisher nicht oder nur im beschränkten Maße möglich gewesen ist und den man daher bei indigoblauen Waren als unvermeidlich mit in Kauf nahm. Es ist die mangelhafte Reibechtheit, die infolge der nur mechanischen Ablagerung des Indigos auf der Faser allen Indigofärbungen eigen ist und welche bei dem Tragen von indigoblau gefärbten Stoffen sich durch Abfärben auf weißen Stoff, wie z. B. die Leibwäsche, unangenehm bemerkbar macht. Dieser Übelstand läßt sich, wenn auch nicht vollständig, so doch bis zu einem praktisch genügenden Maße durch starkes und langanhaltendes Waschen bez. Walken der indigoblauen Stoffe mit Walkerde und ähnlichen Mitteln beseitigen. Dazu kommt eine andere unliebsame Eigenschaft derselben, welche sich bei starkem Strapazieren der indigoblauen Stoffe bemerkbar macht; es ist die Erscheinung, daß sie an den Stellen, an welchen sie anhaltendem und oft wiederholtem Reiben in Verbindung mit Druck unterworfen sind, ein helleres bez. weißliches Aussehen erhalten. Diese Erscheinung tritt z. B. deutlich zum Vorschein bei getragenen indigoblauen Uniformtuchen an den Stellen, wo der Rock durch das Lederzeug gerieben wird, an den Schultern der Röcke, wo durch das Anlegen des Gewehres, oder an den Knopflöchern, wo durch den Knopf ein reibender Druck ausgeübt wird. Derartige Uniformstücke zeigen dann mehr oder weniger helle Stellen, welche das Uniformstück unansehnlich und stark abgetragen erscheinen lassen. Für diese Erscheinung, welche man als „Schabunechtheit“ bezeichnen kann, fehlt

bisher jede Erklärung, sie ist jedoch nicht etwa durch eine mangelhafte Durchfärbung der Stoffe zu erklären, da z. B. das Militärtuch in der Wolle gefärbt wird und infolgedessen als vollkommen gleichmäßig durchgefärbt zu betrachten ist. Die Schabunechtheit, welche bei allen indigoblau gefärbten Stoffen auftritt, mögen dieselben mit künstlichem oder natürlichem Indigo, auf der Gärungsküpe oder der Hydrosulfitküpe gefärbt sein, kann man im kleinen dadurch ersichtlich machen, daß man auf dem gefärbten Tuch mit einem glatten Gegenstand, etwa dem stumpfen Rücken eines Messers oder dem Holzgriff eines Radiermessers, unter kräftigem Druck öfters hin und her reibt; es tritt dann, ohne daß man an der geriebenen Stellen Fasern oder Farbstoff abgerieben hätte, eine mehr oder weniger weißliche Stelle zu Tage. — Bei der Untersuchung über die Ursachen der Schabunechtheit wurde gefunden, daß alle indigoblau gefärbten Wollstoffe mehr oder weniger schabunecht sind; die Schabunechtheit tritt am stärksten bei solchen Stoffen auf, welche aus sog. schweren, d. h. schwer zu reinigenden Wollen hergestellt sind. Sie ist aber auch bei solchen Stoffen zu bemerken, welche aus gut gewaschenen Wollen oder mittels der sog. Extraktionswäsche durch Behandeln der Rohwolle mit Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. gereinigten Wollen gefertigt werden. Namentlich sind es aber die sog. schweren Wollen, wie sie heute hauptsächlich zur Herstellung des Militärtuches benutzt werden, die Schabunechtheit in den fertigen Tuchen am stärksten hervortreten lassen; es gelingt bei Anwendung der fast ausschließlich jetzt in der Praxis angewendeten Methode der Wollwäsche in den sog. Leviathanwaschmaschinen nicht, aus derartigen Wollen schabechte Stücke zu erhalten, selbst wenn man die Wäsche bis an die Grenze des praktisch Möglichen treibt, d. h. so weit, daß eine Schädigung der Wollfaser durch die benutzten alkalischen Bäder eben noch nicht eintritt. — Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß man selbst auf weniger gut gewaschenen schweren Wollen wesentlich schabechtere Färbung erzielt, wenn man dieselben vor dem Färben mit Indigo mit Metallsalzen behandelt. Als besonders geeignet hat sich das Beizen der Wolle mit Chromsalzen erwiesen; in ähnlicher Weise wirken aber auch andere Salze, wie z. B. Eisensalze, jedoch dürften diese infolge ihrer stärkeren Eigenfarbe und der dadurch bedingten starken Veränderung des Indigotones praktisch weniger von Interesse sein. Das Beizen der Wolle mit den Metallsalzen geschieht in derselben Weise, wie es bei der Herstellung der Beizen für Alizarinfarbstoffe üblich ist; bei Anwendung von Chromkali bestellt man z. B. das Beizbad mit 1- bis 3proz. Chromkali und 2- bis 6proz. Weinstein, bezogen auf das Gewicht der Wolle, und kocht die Wolle in demselben 1 bis 2 Stunden. Alsdann wird mit kaltem Wasser gespült und wie gewöhnlich in der Hydrosulfitküpe geblaut.

Verfahren zur Erzeugung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser der Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation (D. R. P. Nr. 158 328). In der Färberei hat man in den letzten Jahren eine stets wachsende Aufmerksamkeit den Schwefelfarbstoffen zugewendet.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß sich geschwefelte Farbstoffe unmittelbar auf der Faser erzeugen lassen, wenn man die Ware mit einer Lösung von Natriumpolysulfid und gewissen organischen Stoffen klotzt oder bedruckt und alsdann dämpft. Auf diesem einfachen Wege erhält man, ohne daß eine Faserschwächung eintritt, kräftigere und echte Färbungen, welche den mit den vorher fertig gebildeten Schwefelfarbstoffen erzeugten in keiner Weise nachstehen, diese sogar zum Teil übertreffen. — Wie Pat. 84 989 angibt, gelangt lediglich Natriummonosulfid zur Verwendung, während nach dem vorliegenden Verfahren Natriumpolysulfid benutzt wird. Zwischen der Wirkungsweise dieser verschiedenen Schwefelungsstufen des Natriums besteht aber ein großer Unterschied. Denn während aus Dinitronaphthalin und Natriummonosulfid eine schwarze Färbung erhalten wird, entsteht nur eine mißfarben grünliche Färbung, wenn Natriumtetrasulfid zur Anwendung gelangt. Wollte man dagegen bei dem vorliegenden Verfahren an Stelle von Natriumpolysulfid Natriummonosulfid anwenden und damit einen Farbstoff z. B. aus Dinitrophenol auf der Faser herstellen, so würde man nicht zu einer schwarzen, sondern nur zu einer schwach braunen Färbung gelangen. Offenbar kommt für das verschiedene Verhalten des Natriumpolysulfids und des Natriummonosulfids die besondere Rolle in Betracht, welche das Natriumpolysulfid als Schwefelüberträger spielt. Das Natriummonosulfid wirkt z. B. Nitrogruppen gegenüber nur als Reduktionsmittel, indem es in Thiosulfat übergeht. Das Natriumpolysulfid reduziert zwar gleichfalls die Nitrogruppen, gibt aber hierbei außer Thiosulfat noch freien Schwefel, der in das Molekül der organischen Verbindung eintreten kann. Deshalb kann weder in dem Verfahren des Pat. 84 989 das Monosulfid mit gleichem Erfolge durch Polysulfid ersetzt werden, noch führt das Verfahren der vorliegenden Erfindung zu einem praktischen Resultat, wenn das Polysulfid durch Monosulfid ersetzt wird. — Unerwartet war bei dem vorliegenden Verfahren, daß die Farbstoffbildung bei viel niedrigerer Temperatur und in erheblich kürzerer Zeit erfolgt als bei Ausschluß der Faser. Dieser rasche Verlauf kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß die Stoffe in einer außerordentlich konzentrierten Form aufeinander einwirken, und daß durch das Dämpfen der entstehende Schwefelfarbstoff aus der Reaktionsmasse sofort entfernt wird. Das Verfahren läßt sich anwenden auf Amidooxy-, Nitrooxy- und Nitroamidooxyverbindungen der Benzolreihe; hierunter sind Substanzen zu verstehen, wie p-Amidophenol oder dessen Substitutionsprodukte, Dinitrophenol, Dinitrokresol, Nitroamidophenol, Dinitrooxydiphenylamin, Nitroamidooxydiphenylamin, Chlornitrooxydiphenylamin, Amidooxydiphenylamin, dessen Homologe und Mono- und Dialkylsubstitutionsprodukte, sowie deren Homologe, Dioxydiphenylamin, seine Homologen u. s. w. — Es werden z. B. 60 g salzsaures p-Amidophenol in 400 cc kochendem Wasser gelöst, mit 34 cc Natronlauge 40° Bé. und 165 g Natriumpentasulfid versetzt und mit kochendem Wasser auf 1000 cc eingestellt. Mit dieser Lösung wird die Baumwolle kochend heiß getränkt, abgequetscht, getrocknet und 1 Stunde

lang bei 1 Atm. Druck gedämpft. Die Ware wird sodann kalt gespült, chromiert und kochend geseift. Man erhält auf diese Weise eine tiefschwarze Färbung. — 30 g Dinitrooxydiphenylamin werden mit 350 g Natriumtetrasulfid und kochendem Wasser zu 1000 cc gelöst. Man imprägniert die Baumwolle heiß mit dieser Lösung, quetscht ab, trocknet und dämpft 1 Stunde lang bei etwa 1$^1/_2$ Atm. Druck. Die Ware wird dann gewaschen und kochend geseift; es entsteht ein tiefes Schwarz mit blauer Übersicht. — 55 g Dinitrophenolnatrium werden mit 350 g Natriumtetrasulfid und kochendem Wasser auf 1 *l* gelöst; man verfährt alsdann weiter wie im 1. Beispiel angegeben und erhält hierdurch eine kräftige kohlschwarze Färbung. — 50 g Nitroamidooxydiphenylamin werden mit 285 g Natriumtrisulfid und kochendem Wasser auf 1 *l* gebracht. Wird die mit dieser Lösung imprägnierte Ware dann weiter so behandelt, wie in den vorstehenden Beispielen angegeben ist, so erhält man eine tiefe schwarze Färbung. — 45 g Indophenol aus p-Amidodimethylanilin und Phenol werden mit 50 g Schwefelnatrium krist. in konzentrierter Lösung kalt reduziert und mit 90 g Natriumpentasulfid und kaltem Wasser auf 1 *l* eingestellt. Die Baumwolle wird kalt imprägniert und alsdann 1 Stunde bei 1 Atm. Druck gedämpft, gewaschen, chromiert und geseift; es entsteht eine schöne blaue Färbung.

Verbesserung in der Führung von Hydrosulfit-Küpen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 164 880). Bekanntlich ist die Hydrosulfit-Küpe in letzter Zeit durch die Einführung der mit Leim angesetzten milden Ammoniakküpe unter Anwendung der im Handel befindlichen zink- und kalkfreien Hydrosulfite wesentlich verbessert worden. Sie verdrängt die Gärungsküpen in der Wollfärberei immer mehr. Auch in der Baumwollfärberei ist die Anwendung der Hydrosulfit-Küpe in stetiger Zunahme begriffen. Die verhältnismäßig geringe Haltbarkeit der Hydrosulfite, die sich besonders beim Transport und beim Lagern in der heißen Jahreszeit sehr störend bemerkbar macht, ist jedoch ein Mißstand, der der allgemeinen Einführung der Hydrosulfit-Küpe noch immer hindernd entgegensteht. Insbesondere werden in Fachkreisen ernstliche Bedenken gehegt, ob die rasche Zersetzlichkeit der Hydrosulfite nicht die Erledigung der Aufträge in Militärtuchen dann gefährdet, wenn z. B. im Mobilisierungsfalle erhöhte Anforderungen an die Militärtuchfabriken gestellt werden. Es wird befürchtet, daß die auf Lager zu haltenden Quantitäten von Hydrosulfit sich zersetzen können und daß dann Ersatz bei den im Mobilisierungsfalle herrschenden unsicheren Transportverhältnissen nicht zu beschaffen ist. Die chemische Industrie liefert nun allerdings in neuester Zeit in den im Pat. 165 280 beschriebenen Kondensationsprodukten aus Hydrosulfiten und Aldehyden haltbare Verbindungen der hydroschwefligen Säure, aber diese Produkte sind für Färbereizwecke nicht verwendbar, weil sie in der Küpe keine Reduktionswirkung ausüben. Im Gegensatz hierzu wurde nun die Beobachtung gemacht, daß sich die im Pat. 162 875 beschriebenen Kondensationsprodukte aus Hydrosulfiten

und Ketonen sehr wohl in der Küpenfärberei verwenden lassen, wenn die in denselben enthaltene hydroschweflige Säure durch Behandeln mit Bisulfiten oder schwefliger Säure oder Sulfiten frei und wirksam gemacht wird. Die Ketone zeigen nämlich zur schwefligen Säure eine größere Verwandtschaft als zur hydroschwefligen Säure, so daß sich die Kondensationsprodukte umlagern, wenn man sie mit schwefliger Säure oder deren Salzen behandelt. Wird mit Bisulfit zerlegtes Formaldehydhydrosulfit der mit der erforderlichen Menge Alkali oder Ammoniak versetzten Indigoküpe zugegeben, so zeigt sich bei der Temperatur von 45 bis 50° und der in der Küpe gegebenen Verdünnung auch nicht die Spur einer reduzierenden Wirkung, während das mit Bisulfit zerlegte Acetonhydrosulfit, praktisch genommen, so gut arbeitet wie gewöhnlich Hydrosulfit. Es werden z. B. 100 *l* einer Lösung des nach Pat. 162 875 hergestellten Kondensationsprodukts aus alkalischem Natriumhydrosulfit und Aceton vom Titer 12 (d. h. 1 g der Substanz reduziert 12 cc einer sauren Indigosulfosäurelösung von 15 g Indigo im Liter) mit 22 *l* Bisulfit von 38½° Bé. unter langsamem Rühren versetzt, ½ Stunde sich selbst überlassen und dann mit 8 *l* Ammoniak von 25 Proz. NH_3-Gehalt versetzt. Die so bereitete Lösung ist ein völliger Ersatz für jedes Hydrosulfitpräparat von gleichem Wirkungswert, sowohl für die Zwecke der Woll- als der Baumwollfärberei, und für das Ausschärfen der Küpen ebensogut verwendbar wie für die Bereitung von Stammküpen aus Indigo. — In obigem Beispiel kann die Lösung des Kondensationsprodukts aus Aceton und Hydrosulfit auch durch die entsprechende Menge der im Pat. 162 875 beschriebenen festen Körper ersetzt werden, statt des Acetonprodukts kann mit gleichem Erfolg auch das Kondensationsprodukt aus Hydrosulfit und Äthyl-methyl-keton oder einem anderen Keton zur Anwendung kommen. Statt das Reaktionsgemisch am Schluß mit Ammoniak alkalisch zu machen, kann man auch Natronlauge oder ein anderes Alkali verwenden oder das Reaktionsgemisch direkt der Küpe zusetzen. — Der technische Wert des neuen Verfahrens liegt darin, daß während des Transports und des Lagerns die Haltbarkeit der Kondensationsprodukte aus den Ketonen zur Ausnutzung gebracht wird.

Herstellung eines echten ätzbaren Azofarbstoffes auf der Faser. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 162 627) haben die Beobachtung gemacht, daß man durch Kuppelung des m-Amidobenzolazo-m-toluidins mit β-Naphtol auf der Faser zu einem neuen bordeauxroten unlöslichen Azofarbstoff gelangt, der im Vergleich zu den bisher bekannten Farbstoffen ähnlicher Nuance ganz hervorragende Eigenschaften besitzt. Der nach Pat. 155 396 aus p-Nitrobenzolazo-o-toluidin und β-Naphtol erhältliche rotbraune unlösliche Azofarbstoff gibt zwar eine dem alten Alizaringranat ähnliche sehr geschätzte Nuance, aber die zur Diazotierung verwendete Azoverbindung hat den Übelstand, daß sie an und für sich schwer löslich ist und beim Diazotieren ziemlich viel Rückstand läßt. Demgegenüber ist der hier verwendete neue Azokörper sehr leicht ohne Rückstand und ohne zu schäumen diazotierbar und gibt

auf der mit β-Naphtol in gewöhnlicher Weise präparierten Faser einen sehr hübschen und allen Echtheitsansprüchen genügenden bordeauxroten Azofarbstoff, der im Ton dem α-Naphthylaminbordeaux sehr nahe kommt, aber vor diesem den Vorteil besitzt, sich mit der Hydrosulfitformaldehydverbindung weiß ätzen zu lassen. Seit der Einführung dieser haltbaren Hydrosulfitformaldehydverbindung als bestes Ätzmittel gewisser auf der Faser erzeugter unlöslicher Azofarben war es das Bestreben der Koloristen, auch die mittels des α-Naphthylamins erzeugte Bordeauxnuance ebenso gut wie z. B. Paranitranilin zu ätzen. Die dahin zielenden Versuche haben aber bis jetzt zu keinem praktisch brauchbaren Resultate geführt. Daher ist es von technischer Bedeutung, daß es nun mit vorliegendem Verfahren gelungen ist, einen neuen Farbstoff zu finden, der eine dem α-Naphthylaminbordeaux ähnliche Nuance besitzt und außerdem mit der genannten Hydrosulfitätze leicht weiß ätzbar ist. Z. B.:

Naphtolgrundierung.

20 g β-Naphtol,
40 cc Natronlauge 22° Bé.,
20 g Paraseife PN
1 l

Entwickelungsbad.

250 cc Diazolösung werden mit kaltem Wasser auf
2 l verdünnt und mit
40 g Natriumacetat krist. versetzt.

Diazolösung.

22,6 g m-Amidobenzolazo-m-toluidin mit
10 „ Tragantwasser (60 g im l) und
30 cc Wasser gut verrieben.

Zufügen:

80 g Eis,
50 cc Wasser,
40 „ Salzsäure 22° Bé. und langsam
26 „ Nitritlösung (290 g im l) einrühren.

Nach erfolgter Diazotierung wird filtriert und mit Wasser auf 250 cc eingestellt.

Druckfarbe.

250 cc Diazolösung,
250 „ Wasser,
500 g Tragant (60 g im l),
40 „ Natriumacetat krist.

Das zu färbende Material wird mit der Naphtolgrundierung imprägniert, getrocknet und entweder im Entwickelungsbad ausgefärbt oder mit der Druckfarbe bedruckt und in bekannter Weise fertiggestellt.

Verfahren zur Erzeugung von blauen, violetten und schwarzen Farbstoffen durch Oxydation auf der Faser. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 162 625) haben gefunden, daß auf der Faser neue Farbstoffe, und zwar von blauen, violetten und schwarzen Nuancen erhalten werden, wenn man p-Amidophenylamin oder seine Derivate zusammen mit primären, sekundären oder tertiären m-Amidophenolen oder mit alkylierten

m-Phenylendiaminen oder mit Phenolen, Naphtolen oder Oxycarbonsäuren auf der Faser oxydiert. Die erhaltenen Färbungen sind von großer Seif-, Soda-, Säure- und Lichtechtheit. So erhält man z. B. aus:

p-Amidodiphenylamin	mit	m-Oxydiphenylamin	Blauschwarz,
p- "	"	m-Oxyphenyl-o-toluidin	Blauschwarz,
p- "	"	m-Oxydiäthylanilin	Grünlichblau,
p- "	"	Dimethylamido-p-kresol	Grünlichblau,
p- "	"	m-Amido-p-tolylphenylamin	Rötlichblau,
p- "	"	Methyl-m-amido-p-toluidin	Violett,
p- "	"	Diphenyl-m-phenylendiamin	Blau,
p- "	"	m-Diamidocarbazol	Schwarz,
p- "	"	Resorcin	Indigoblau,
p- "	"	α-Naphtol	lebhaftes Blau,
p- "	"	β-Naphtol	Rötlichblau,
p- "	"	Dioxynaphthalin-2.7	Blau,
p- "	"	R-Salz	Schwarz,
p- "	"	Gallussäure	Blau,
p- "	"	Gallussäuremethylester	Blau,
p- "	"	Gallamidsäure	Blau.

An Stelle von p-Amidodiphenylamin lassen sich auch verwenden: p-Amidomethyldiphenylamin, p-Amidotolylphenylamin, p-Amido-p-oxydiphenylamin, Diamidodiphenylamin, Dimethyldiamidodiphenylamin und die übrigen analogen oder homologen Derivate der Diphenylaminreihe. — Im Pat. 37661 ist ein Verfahren beschrieben, wonach man durch Oxydation von p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin oder Thio-p-phenylendiamin mit Anilin oder o-Toluidin u. s. w. neue braunschwarze bis blauschwarze Farbstoffe erhalten soll; tatsächlich erhält man aber nur wechselnde Mischungen von dem durch Oxydation von p-Phenylendiamin entstehenden Braun mit Anilinoxydationsschwarz. Nach dem vorliegenden Verfahren dagegen entstehen keine Mischungen, sondern neue Kondensationsprodukte von ganz verschiedenen Nuancen und Eigenschaften. Während man nämlich bei der Oxydation von p-Amidodiphenylamin, p-Amido-p-oxydiphenylamin oder p-Diamidodiphenylamin u. s. w. für sich auf der Faser schwarze Farbstoffe erhält, die im Pat. 134 559 beschrieben sind, entstehen bei gemeinsamer Oxydation eines dieser Diphenylaminderivate mit einem der im vorliegenden Verfahren genannten Amine oder Phenole u. s. w. anders gefärbte Kondensationsprodukte, z. B. mit Resorcin lebhaft blaue Farbstoffe, mit m-Amido-p-tolylphenylamin violette Farbstoffe u. s. w. — Die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Farbstoffe sind säurebeständig. — Zur Herstellung der Farben löst man die beiden zur Oxydation bestimmten Komponenten entweder für sich oder zusammen, verrührt mit einem Verdickungsmittel zu einer Druckfarbe oder einem Klotzbad und fügt die Oxydationsmittel zu. Sodann wird die Mischung auf das zu färbende Material (pflanzliche und tierische Fasern) aufgedruckt oder geklotzt, getrocknet und entweder durch längeres Verhängen in warmen Räumen oder durch Dämpfen die Farbe entwickelt und gleichzeitig in der Faser fixiert. Das Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß man die einzelnen Komponenten nacheinander auf

die Faser bringt und dann gemeinsam oxydiert. — Als Oxydationsmittel haben sich Chlorate mit oder ohne Zusatz von Sauerstoffüberträgern als besonders geeignet erwiesen. — Ebenso wie bei dem unvergrünlichen Oxydationsschwarz aus den Diphenylaminderivaten für sich bedarf man auch hier zur Oxydation keiner freien Mineralsäure, sondern nur saurer Salze, wie z. B. Aluminiumchlorid, welche genügen, um die Reaktion einzuleiten, so daß ein Angreifen der Faser nicht erfolgt. Die meisten der auf diese Weise auf der Faser erzeugten Farbstoffe sind so schwer bez. unlöslich, daß sie ohne Beizen ganz echt fixiert werden, doch können die Farbstoffe mit stark basischen Gruppen, wie die eine Dialkylamidogruppe enthaltenden Farbstoffe auch unter Mitverwendung von Tannin, ferner die Farbstoffe, welche Carboxyl- und Hydroxylgruppen in o-Stellung enthalten, auch mittels Chrombeizen befestigt werden. — Beispiele von Druckfarben:

Blauschwarz:

12	g	p-Amidodiphenylamin,
12	„	m-Oxydiphenylamin,
50	cc	Essigsäure 50proz.,
40	„	Milchsäure 50proz.,
30	„	Alkohol,
600	g	saure Stärkeverdickung,
25	„	Natriumchlorat,
50	cc	Wasser,
15	„	Aluminiumchlorid 30° Bé.,
15	„	Cerochlorid 20proz.,
151	cc	Wasser
1000	g	

Indigoblau:

12	g	p-Amidodiphenylamin,
25	„	Resorcin,
100	cc	Essigsäure 8° Bé.,
30	„	Milchsäure 50proz.,
600	g	saure Stärke,
20	„	Glycerin,
15	cc	Aluminiumchlorid 30° Bé.,
5	g	Cerchlorid 43° Bé.,
10	„	Natriumchlorat,
183	cc	Wasser
1000	g	

Chromblau:

12	g	p-Amidodiphenylamin,
12	„	Gallussäuremethylester,
100	cc	Essigsäure 8° Bé.,
30	„	Milchsäure 50proz.,
30	„	Alkohol,
600	g	saure Stärke,
13	„	Natriumchlorat,
26	cc	Wasser,
12	„	Aluminiumchlorid 30° Bé.,
8	„	Cerchlorid 43° Bé.,
97	„	Wasser,
60	„	Chromacetat 20° Bé.
1000	g	

Grünlichbau:

12	g	p-Amidodiphenylamin,
11	„	m-Oxydiäthylanilin,
100	cc	Essigsäure 8° Bé.,
30	„	Milchsäure 50proz.,
600	g	saure Stärke,
20	„	Glycerin,
15	„	Natriumchlorat,
30	cc	Wasser,
20	„	Aluminiumchlorid 30° Bé.,
5	„	Cerchlorid 43° Bé.,
30	g	Tannin,
127	cc	Wasser
1000	g	

Violett:

10	g	p-Amido-p-oxydiphenylamin,
10	„	m-Amido-p-tolylphenylamin,
100	cc	Essigsäure 8° Bé.,
40	„	Milchsäure 50proz.,
600	g	saure Stärke,
20	„	Glycerin,
6,6	„	Natriumchlorat,
13	cc	Wasser,
20	„	Aluminiumchlorid 30° Bé.,
5	„	Cerchlorid 43° Bé.,
166	„	Wasser,
10	g	Tannin
1000	g	

Die Druckfarben werden auf gebleichtem Stoff gedruckt, getrocknet, etwa 2 Minuten im Mather-Platt gedämpft, u. U. durch ein Antimonbad geführt, gewaschen und geseift. — Beispiele von Färbungen:

Blauschwarzklotzung auf Halbseide:

100	g	Tragantwasser (60 g im *l*),
200	cc	Wasser,
18	g	p-Amidodiphenylamin,
18	„	m-Oxydiphenylamin,
100	cc	Essigsäure 8° Bé.,
40	„	Milchsäure 50proz.,
50	„	Alkohol,
30	g	Natriumchlorat,
60	cc	Wasser,
15	„	Aluminiumchlorid 30° Bé.,
2	„	Kupferchlorid 40° Bé.,
400	„	Wasser
auf 1 *l* einstellen.		

Blauklotzung:

100	g	Tragantwasser (60 g im *l*),
200	cc	Wasser,
12	g	p-Amidophenylamin,
7,2	„	Resorcin,
100	cc	Essigsäure 50proz.,
40	„	Milchsäure 50proz.,
50	„	Alkohol,
30	g	Natriumchlorat,
50	cc	Wasser,
15	„	Aluminiumchlorid 30° Bé.,
10	„	Cerchlorid 20proz.,
400	„	Wasser

auf 1 *l* einstellen.

Der Stoff wird am Foulard mit dem Klotzbad gefärbt, getrocknet und am Trockencylinder oder im Mather-Platt entwickelt. — Ebenso wie auf Baumwolle kann man das neue Verfahren auch auf Seide und Wolle und gemischten Stoffen anwenden, nur muß man bei wollhaltigen Stoffen auf die reduzierende Wirkung der Wollfaser Rücksicht nehmen und die Chloratmenge entsprechend erhöhen bez. chlorierten oder gesäuerten Wollstoff anwenden. — Reserven werden durch Aufdruck oder Vordruck von reduzierenden Agentien, wie Kaliumsulfit, Hydrosulfit oder Zinnsalz erhalten und können mit anderen Farbstoffen, die der Reduktion widerstehen, in bekannter Weise bunt illuminiert werden. — Das vorliegende Verfahren hat auch den Vorteil, daß man es sehr gut mit dem Verfahren zur Erzeugung von unvergrünlichem Oxydations- oder Dampfschwarz auf der Faser kombinieren kann, wodurch man das Schwarz beliebig tönen kann.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 162 626) wurde gefunden, daß man durch gemeinsame Oxydation von p-Amidodiphenylamin oder seiner Derivate mit o-Amidophenoläthern ebenfalls neue violette und blaue Farbstoffe auf der Faser erhält, die auch ohne Tannin sich durch ganz hervorragende Seif- und Sodaechtheit auszeichnen. Als Beispiele für o-Amidophenoläther werden genannt: o-Anisidin, o-Phenetidin, Di-o-amidophenoläthylenäther, o-Amidophenolbenzyläther, o-Amidophenol- (o- oder p-) Chlorbenzyläther. — Ebenso wie die nach dem Verfahren des Hauptpatents erzielten Farbstoffe sind auch die hier darstellbaren Produkte säurebeständig. — Bei der Herstellung der Druckfarben und Klotzbäder und der Ausführung des Verfahrens verfährt man in der in dem Pat. 162 625 beschriebenen Weise. — Diese neuen auf der Faser erzeugten Farbstoffe sind für die Textilindustrie von großem Werte, da man damit auf einfache und billige Weise echte blaue und violette Färbungen herstellen kann, die insbesondere die schätzenswerte Eigenschaft besitzen, sich vorzüglich weiß und farbig reservieren zu lassen. Die besten Weißreserven wurden bis jetzt mit Kaliumsulfit oder Hydrosulfit enthaltenden Druckfarben erhalten, denen man zur Erzielung von Buntreserven die bekannten, gegen diese Reduktionsmittel beständigen Farbstoffe zusetzen kann. Beispiele:

Klotzfarbe.

100	g	Tragantwasser, 60 g im *l*,
200	„	Wasser,
12	„	p-Amidodiphenylamin,
8	„	o-Anisidin,
100	cc	Essigsäure, 8° Bé.,
30	„	Milchsäure, 50proz.,
14	g	Natriumchlorat,
28	cc	Wasser,
10	„	Aluminiumchlorid, 30° Bé.,
6	„	Cerchlorid, 20proz.,
492	„	Wasser
1	*l*	

Der Stoff wird am Foulard geklotzt, in der Hotflue oder am Trockencylinder getrocknet, 3 Minuten im Mather-Platt gedämpft, gewaschen und geseift.

Druckfarbe:

600	g	saure Stärkeverdickung,
20	„	Glycerin,
13,7	„	o-Phenetidin,
9	„	p-Amidodiphenylamin,
100	cc	Essigsäure 8° Bé.,
30	„	Milchsäure 50proz.,
14	g	Natriumchlorat,
28	cc	Wasser,
15	„	Aluminiumchlorid 30° Bé.,
8	„	Cerchlorid 20proz.,
163	„	Wasser
1	k	

Auf gebleichten Stoff gedruckt, getrocknet, 3 Minuten oder 1 Stunde ohne Druck gedämpft, gewaschen und geseift.

Oxydationsschwarzfärbungen. Nach G. Bethmann (D. R. P. Nr. 161 263) ergeben mit Oxydationsschwarz in normaler Weise gefärbte Wolle und Wolle führende Fasergemische wohl gute Wasch- und Walkechtheiten, die Farbe vergrünt jedoch leicht unter der Einwirkung des Lichtes und des Dämpfens. Es hat sich ergeben, daß die Wolle vom Färbeprozeß her Säure chemisch gebunden hält, welche unter dem Einflusse von Licht und Feuchtigkeit in Wirkung tritt und die Farbe vergrünt. Die von der Wolle zurückgehaltene Säuremenge ist wechselnd bei verschiedenen Wollqualitäten und verschiedenen Oxydationstemperaturen. Es erscheint daher erforderlich, der Wolle, um ihr die Neigung zum Vergrünen zu nehmen, nach dem Färbeprozesse die gebundene Säure zu entziehen. Im Pat. 130 309 wurde bereits erwähnt, daß die anilinschwarz gefärbte Wolle geseift werden kann. Diese Seifung ist aber bei der schwachen Alkalität der Seife nicht genügend, um die großen gebundenen Säuremengen aus der Wolle zu entfernen. Es bedarf hierzu der Verwendung eines Alkalis von hoher säurebindender Kraft, wie Soda, Potasche oder Calciumcarbonat. — Zur Durchführung des Verfahrens wird die Wolle oder Halbwolle, welche, mit Säure vorbehandelt, mit der

Anilinbeize getränkt wurde, nach der Farbenwickelung durch Verhängen oder Dämpfen entweder einfach in Wasser gewaschen oder chromiert. Man entsäuert nun die Wolle durch Behandlung mit etwa 5 Proz. Soda vom Gewicht der Ware in kaltem oder lauwarmem Wasserbade. Die Menge des verwendeten Alkalis entspricht der von der Wolle gebunden zurückgehaltenen Säuren, welche bei Anwendung verschiedener Oxydationstemperaturen wechselt. Das Bad soll nach der Entsäuerung der Wolle noch schwach alkalisch reagieren. Das zur Entsäuerung erforderliche Alkali kann auch ganz oder teilweise dem Chrombade zugefügt werden in der Weise, daß man nach dem Ausziehen des Chroms das Alkali zufügt und auf gleichem Bade entsäuert. — In der Oxydationsfärberei der pflanzlichen Faser wird wohl zuweilen Säure durch Alkali abgestumpft. Es handelt sich hierbei um geringe physikalisch zurückgehaltene Reste. Bei guter Chromierung und Spülung ist diese Alkalibehandlung entbehrlich. Die tierische Faser dagegen gibt die chemisch von ihr zurückgehaltene Säuremenge beim Spülen nicht an Wasser ab, es bedarf zu ihrer Entsäuerung der Anwendung eines stärkeren Alkalis, wie die Wolle als Amidokörper selbst darstellt. Die in der Baumwollfärberei bisweilen angewendete Alkalimenge ist bedeutend geringer wie die in der Wollfärberei erforderliche Menge.

Zum Färben tierischer oder pflanzlicher Fasern löst H. Mann (D. R. P. Nr. 157 489) die organischen Substanzen in Wasser oder organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure, fügt eine Lösung des in Betracht kommenden Metallsalzes und eine berechnete Menge von Wasserstoffsuperoxyd hinzu, und zwar 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. von beispielsweise Anilin. Verwendet man freie Mineralsäuren zur Lösung oder mineralsaure Salze organischer Körper, oder enthält die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd freie Mineralsäure, so ist die freie oder im Verlaufe des Prozesses frei werdende Mineralsäure durch Zusatz von essigsaurer, oxalsaurer, weinsaurer oder ähnlicher Salze zu binden. Die zum Färben zu benutzende Lösung soll Kaliumchromatlösung nicht blau färben. — Die erzielten Färbungen sind hell bis dunkelbraun und grau und lassen sich durch Wechsel in den Mengen des Oxdationsmittels, des Metallsalzes und des angewendeten organischen Körpers in Bezug auf den zu färbenden Stoff nuancieren. Bei Verwendung von Anilin und Kupfersalzen lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur auch olivgrüne Färbungen erzielen. — Das Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel kann mit gutem Erfolg ersetzt werden durch Ozon, Salze der Überschwefelsäure und der Sulfomonopersäure (Caro sche Säure) sowie durch Hypochlorite, Chlorwasser, Permanganate und ähnliche Oxydationsmittel. Von den Metallsalzen sind mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle nahezu alle verwendbar, namentlich aber diejenigen, die selbst stark gefärbt sind, so die Salze von Eisen, Kupfer, Chrom, Nickel, Kobalt, Mangan, Platin, Vanadium, Cer. Es ist an sich gleichgültig, ob man Oxydul- oder Oxydsalze anwendet. Von organischen Substanzen eignen sich alle einfachen oder beliebig substituierten Mono- oder Poly-Amido-,

-Imido- und -Hydroxylderivate des Benzols und Naphthalins, sowie alle tertiären Amine vom Typus des Dimetylanilins. — Die so erzielten Färbungen sind sehr beständig gegen Licht, Wasser, Seife, Chlorkalk und Mineralsäuren. Das Verfahren liefert auf einfache und billige Weise in nur einer Operation Färbungen von großer Echtheit. Ein Hauptvorzug vor Bekanntem besteht auch in der Möglichkeit, mit einem einzigen organischen Körper, wie z. B. Anilin, durch die Wahl des Metallsalzes eine ganze Reihe neuer, voneinander verschiedener Farben zu erzielen. Ein weiterer Vorzug des Verfahrens liegt darin, daß die Anwendung freier Alkalien oder Mineralsäuren ausgeschlossen ist. — Die Mengenverhältnisse der der Farbflotte zuzusetzenden Färbemittel sind so zu halten, daß ein Gewichtsteil organische Substanz, ein gleicher Gewichtsteil Metallsalz und eine Menge des Oxydationsmittels, die einem Molekül des organischen Körpers entspricht, zur Anwendung kommen, z. B. 1 k Anilin (freie Base), 1 k Eisenchlorid und 365 g Wasserstoffsuperoxyd. Die Mengen des zuzugebenden Wassers und der zu färbenden Faser sind beliebig variierbar, da hiervon die Nuance abhängt. Nimmt man ein feststehendes Verhältnis von Wasser und Faser an, so vermindert oder vermehrt man die Reagentien bei feststehendem Verhältnis derselben untereinander. — Nach dem Ansetzen der Färbeflotte und Einbringen des zu färbenden Materials wird erwärmt, wobei man für mechanische Bewegung der Faser sorgt. Der Farbstoff bildet sich und verbindet sich in statu nascendi mit der Faser. Ausscheidungen irgendwelcher organischer Substanzen gehen während des Erwärmens in Lösung. Hat die Temperatur einige Zeit über 80° betragen, so ist der Prozeß beendigt. Die Faser wird alsdann durch heißes Wasser mit oder ohne Zusatz von Seife u. s. w. vom mechanisch anhaftenden Farbstoff befreit und getrocknet. Es ist natürlich für den Erfolg vollkommen gleich, ob man der Flotte das Metallsalz zusetzt oder die Faser damit tränkt. — Die grüne Farbe aus Anilin, Wasserstoffsuperoxyd und Kupfersalzen kommt bei gewöhnlicher Temperatur zu stande, indem man die Faser einige Minuten in der Flotte umzieht. Die Farben bewegen sich in sehr abwechselungsreichen Stufen von hell bis dunkelbraun und grau, je nach der Wahl des organischen Körpers, des Metallsalzes und der Konzentration.

Beispiel 1. 1 k Anilin (Base) oder 1387 g salzsaures Anilin mit 1500 g Natriumacetat (in kleinem Überschuß), 365 g Wasserstoffsuperoxyd, 1 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Hellbraun.

Beispiel 2. 2 k Anilin, 730 g Wasserstoffsuperoxyd, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Dunkelbraun.

Beispiel 3. 2 k Anilin, 1676 g Natriumsuperoxyd, eine entsprechende Menge Essigsäure, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 4. 2 k Anilin, 4904 g Ammoniumpersulfat, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 5. 2 k Anilin, 2214 g Caro sche Säure übersättigt mit Natriumacetat, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 6. 2 k Anilin, 1612 g Natriumhypochlorit, etwas Natriumacetat, 2 k Eisenchlorid, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 7. 2 k Anilin, 2730 g Chlorkalk, etwas Natriumacetat, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 8. 2 k Anilin, 3400 g Kaliumpermanganat, 50 k Faser, 2 k Eisenchlorid, 15 hl Wasser. Farbe: Braun (unlöslich in schwefliger Säure).

Beispiel 9. 2 k Phenylhydrazin, 625 g Wasserstoffsuperoxyd, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 10. 2 k Dimethylanilin, 562 g Wasserstoffsuperoxyd, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 11. 2 k Phenylendiamin, 625 g Wasserstoffsuperoxyd, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 12. 2 k Benzidin, 368 g Wasserstoffsuperoxyd, 2 k Chromsulfat, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 13. 2 k Phenol, 730 g Wasserstoffsuperoxyd, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Grau.

Beispiel 14. 2 k Resorcin, 600 g Wasserstoffsuperoxyd, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 15. 2 k p-Amidophenol, 624 g Wasserstoffsuperoxyd, 2 k Eisenchlorid, 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Braun.

Beispiel 16. 2 k β-Naphtylamin, 238 g Wasserstoffsuperoxyd = $^1/_2$ Mol., 2 k Kaliumbichromat (der Sauerstoff des Bichromates ersetzt die Hälfte Wasserstoffsuperoxyd), 50 k Faser, 15 hl Wasser. Farbe: Rötlichbraun.

Gemischtes, im Stück mehrfarbig färbbares Gewebe. Nach A. Wagner (D. R. P. Nr. 158217) läßt sich das gemischte, im Stück mehrfarbig färbbare Gewebe des Hauptpatentes (152432, J. 1904, 417) auch in der Weise herstellen, daß die ungefärbt bleibenden Gewebefäden nicht gänzlich aus nicht färbbarem Material bestehen, sondern einen Kern aus gewöhnlichen, natürlichen oder künstlichen, gefärbten oder ungefärbten Spinnfasern oder Spinnfäden und nur eine Hülle aus dem nicht färbbaren Material besitzen. Die Spinnfasern bez. Spinnfäden dienen hier also als Träger des nicht färbbaren Materials. Dieses bietet den Vorteil, daß die Herstellung der ungefärbt bleibenden Gewebefäden durch Imprägnieren bedeutend einfacher ist, als wenn der ganze Faden aus nicht färbbarem Material besteht. Außerdem wird eine erhebliche Ersparnis an Celluloseacetat bez. Nitrocellulose erzielt, da der Kern der ungefärbt bleibenden Gewebefäden aus anderem, billigeren Textilmaterial besteht. Wesentlich ist hierbei, daß eine Reduktion der Nitrocellulose bez. eine Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Überzugsmaterial bei der Herstellung und Weiterbehandlung des gemischten Gewebes vermieden werden muß, weil die Nitrocellulose und Acetylcellulose nach Abspaltung des Salpetersäure- bez. Essigsäurerestes sich genau so anfärben wie jede andere Cellulose, also die angestrebte Mehrfarbenwirkung nicht ergeben würden. Wird diese Bedingung eingehalten, so erhält man beim Ausfärben mit Baumwollfarbstoffen auch in tieferen Tönen rein weiße Muster, wie sie die bekannten gemischten Gewebe aus reiner und vorbehandelter Baumwolle nicht zu erzielen gestatten. — Bei zusammengesetzten (gezwirnten), gröberen Gewebefäden empfiehlt es sich, den Ueberzug aus nicht färbbarem Material auf den Teilfäden anzubringen, aus denen der Gewebefaden besteht. Dadurch erlangt das gemischte Gewebe eine größere Weichheit und Geschmeidigkeit, als wenn das Überzugsmaterial die großen Gewebefäden gänzlich einhüllt. — Man

wickelt die einzelnen Coconfäden auf einer Kreuzspule auf, entbastet durch kochende Seife, imprägniert mit Celluloseacetatlösung und Nitrocelluloselösung, erzeugt durch Verzwirnung einen webfähigen Faden und verwebt die Fäden mit anderen Textilfasern. In ähnlicher Weise kann man auch von den feinsten Baumwollgespinsten ausgehen, welche nach dem Imprägnieren zu gröberen Fäden vereinigt werden. Oder man läßt die feinen Baumwollfäden von den Spulen aus durch Collodium laufen, streift die überschüssige Flüssigkeit ab, läßt den Faden möglichst ohne Berührung mit festen Körpern (Walzen o. dgl.) unter leichter Spannung trocknen, wiederholt den Imprägnierungs- und Trockenprozeß je nach Bedürfnis noch zwei- bis dreimal, wickelt den Faden sodann wieder auf Spulen und verzwirnt nun mehrere Fäden in üblicher Weise auf einer Waterzwirnmaschine. — Das Ausfärben der so hergestellten gemischten Gewebe kann in üblicher Weise geschehen. Für Gewebe aus Wolle und imprägnierten Faserstoffen sind die gebräuchlichen sauren Wollfarbstoffe, für Gewebe aus Baumwolle und imprägnierten Fasern die direkt ziehenden Baumwollfarbstoffe (z. B. Diaminreinblau), besonders Schwefelfarbstoffe, verwendbar. Die einzige Vorsichtsmaßregel, welche beim Färben der neuen gemischten Gewebe zu beachten ist, besteht in der Vermeidung stark alkalischer Flüssigkeiten und der weniger geeigneten basischen Farbstoffe.

Einfarbig färbbares Gewebe aus Baumwolle und Kunstseide. Nach J. P. Bemberg A.-G. (D. R. P. Nr. 165218) war das einfarbige (uni) Färben von gemischten Geweben aus Baumwolle und Kunstseide im Stück bisher nicht möglich. Das bei anderen gemischten Geweben übliche Mittel, die aufeinander folgende Behandlung des Gewebes mit mehreren passend gewählten Farbstoffen oder Beizen, ist hier nicht anwendbar, weil Kunstseide sich mit allen Beizen und Farbstoffen dunkler anfärbt als Baumwolle. Man war daher bisher gezwungen, die beiden Faserstoffe vor dem Verweben, z. B. in Strangform, in gleichem Farbenton zu färben, wodurch man jedoch an die einmal gewählte Farbe gebunden war und sich daher Garne von den verschiedensten Farbtönen auf Lager halten mußte. Auch das Vorbeizen der Kette läßt sich nur da anwenden, wo es sich um eine im voraus bestimmt festgestellte Färbung der Stückware handelt, und gibt auch nicht genau gleiche Farbtöne. Außerdem machen alle diese Verfahren eine Nachbehandlung des Gewebes nötig; so muß die durch das Beizen rauh gewordene Faser geschlichtet und später wieder entschlichtet werden. Jede derartige physikalische oder chemische Behandlung des gemischten Gewebes wirkt auf den Glanz der darin enthaltenen Kunstseide ungünstig ein. — Die gewöhnliche Kunstseide ist ein Cellulosederivat, welches eine größere Affinität zu Farbstoffen besitzt als Cellulose selbst (Baumwolle). Führt man daher die Cellulose der Baumwolle gleichfalls in ein Cellulosederivat, nämlich in Cellulosehydrat über, was durch das bekannte Mercerisieren in losem Zustande geschehen kann, so gibt sie nicht nur mit einzelnen bestimmten, sondern mit sämtlichen Farbstoffen den gleichen

Farbton wie die Kunstseide. Diese Überlegung trifft allerdings praktisch insofern nicht genau zu, als die Kunstseide je nach ihrer Herstellungsweise (z. B. ob sie ohne oder mit geringer oder starker Spannung getrocknet wurde) eine etwas verschiedene Affinität zu Farbstoffen aufweist. Nun ist es aber bekannt, daß auch die Baumwolle eine um so hellere Färbung annimmt, je weiter sie beim Mercerisieren gestreckt wurde. Man besitzt daher in der teilweisen Streckung ein bequemes Mittel zur genaueren Anpassung der Baumwollfärbung an die veränderliche Färbung der Kunstseide. Da schließlich die mercerisierte Baumwolle keinerlei physikalischer oder chemischer Behandlung vor dem Färben bedarf, so wird auch der schöne Glanz der Kunstseide bei dem neuen Verfahren nicht beeinträchtigt. — Die Baumwolle wird z. B. in irgend einer Form unter schwacher oder ohne Spannung in üblicher Weise mercerisiert, abgesäuert und gewaschen. Sehr geeignet ist Baumwollgarn in Form von Cops und Spulen, doch kann man auch das Garn in Strängen oder auch die Baumwolle vor dem Verspinnen als Kardenband oder Kammgarn verarbeiten. Nach dem Verweben mit Kunstseide läßt sich dann Baumwolle und Kunstseide in gleicher Nuance färben, wozu sich vor allem die direkt ziehenden Baumwollfarbstoffe eignen. — Um die Farbaufnahmefähigkeit der Baumwolle derjenigen der Kunstseide genauer anzupassen, läßt man z. B. einige Probestränge Baumwolle beim Mercerisieren verschieden weit einschrumpfen und färbt sie dann zugleich mit einem Kunstseidestrang aus. Durch Vergleich der erhaltenen Baumwollfärbungen mit der Kunstseidefärbung kann man dann feststellen, wieweit die Schrumpfung erfolgen muß, um die gewünschte Übereinstimmung zu erzielen. Zu beachten ist hierbei jedoch, daß die Kunstseide wegen ihres Glanzes und ihrer Durchsichtigkeit in dem gemischten Gewebe einen etwas anderen Eindruck macht als in Strangform. In der Praxis wird daher die Baumwolle etwas tiefer angefärbt als die Kunstseide, um später ein gemischtes Gewebe von schönem einfarbigen Aussehen zu erhalten.

Erzeugung farbiger Muster auf Woll- und Halbwollgeweben. Nach H. Giesler (D. R. P. Nr. 163834) wird mit Lauge behandelte Faser schon bei so niedrigen Temperaturen gefärbt, bei welchen die nicht mit Lauge behandelte Wollfaser kaum eine Spur von Farbe aufnimmt, und somit ihre ursprüngliche oder Grundfarbe so gut wie unverändert behält. Unter Benutzung dieser Tatsache lassen sich zweifarbige Wirkungen auf Wollgeweben dadurch erzielen, daß man die Gewebe in bekannter Weise mit Lauge bedruckt und das Ausfärben auf lauwarmem Bade vornimmt, d. h. auf einem Bade, dessen Temperatur in der Regel zwischen 30 bis 50° (je nach den Farbstoffen wechselnd) liegt, und während des ganzen Färbprozesses niemals 70° übersteigt. Dieses Verfahren läßt sich sowohl auf rohe wie auch bereits gefärbte, bedruckte oder sonst vorbereitete Gewebe anwenden, und es lassen sich damit die mannigfachsten Farbwirkungen erzielen. Die Färbungen lassen sich mit der Dauer der Einwirkung der Lauge auf die Wolle und der damit ver-

bundenen größeren oder geringeren Beeinflussung der Affinität der Faser zum Farbstoff innerhalb gewisser Grenzen beliebig wechseln, wobei noch die Möglichkeit zu einer weiteren Steigerung der Wirkungen dadurch gegeben ist, daß man verschiedene Stellen der Gewebe verschieden lange der Einwirkung der Lauge aussetzt. Außerdem kann das Verfahren in allen seinen Teilen auch mit Vorteil auf aus Wolle und anderen Fasern, wie Baumwolle, Ramie u. s. w., bestehenden gemischten Geweben angewendet werden, da bei dem lauwarmen Färben und bei Verwendung geeigneter Farbstoffe die Farbe der Surrogate sich nicht ändert und diese daher nachher als Reserve hervortreten. Selbstverständlich bleibt es hierbei unbenommen, auch auf die Farbe der Surrogate in der Weise zu wirken, daß man geeignete, die Surrogate abfärbende Farbstoffe dem lauwarmen Färbbade zusetzt. — Das beschriebene Verfahren ist für alle in der Wollfärberei üblichen direkten Färbemethoden verwendbar, insbesondere sowohl bei Anwendung von mineralischen oder organischen Säuren als auch sonst üblichen Zusätzen zur Färbeflotte.

Verfahren zur Herstellung von Vorzeichnungen bei Spachtel-, Tambourier- und Stickerei-Artikeln von A. Schnauder (D. R. P. Nr. 163 510) ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine aus Oel, Kaolin oder sonstigen ölaufsaugenden Stoffen und leicht entfärbbaren Farbkörpern bestehende Farbe anwendet und nach dem Besticken bez. Tambourieren die sichtbar gebliebenen, gefärbten Stellen der Vorzeichnungen durch für die Ware nicht schädliche Mittel entfärbt. Der mit der Stickereivorzeichnung zu versehende Stoff wird mit der Schablone bedeckt und eine aus z. B. 100 T. Rüböl, 50 T. Kaolin und 10 T. Jodstärke bestehende Vordruckfarbe aufgetragen. Nach dem Besticken werden die noch sichtbaren Stellen der Vorzeichnung durch Betupfen mit einer 10proz. Natriumthiosulfatlösung entfärbt. Wird statt der mit Jodstärke bereiteten Farbe eine solche verwendet, die als gefärbten Bestandteil Eisenoxyd enthält, so geschieht die nachträgliche Entfärbung mittels Citronensäurelösung.

Erzielung von Fellmusterungen auf Florgeweben durch Färben nach B. Buchholz (D. R. P. Nr. 157 539). — Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 158 083) erfolgt die Bildung der einzelnen Florwirbel durch einen Luftstrom, der in beliebiger Art über das Gewebe geführt wird und so einzelne Florschichten hebt bez. hochkrümmt, zum Zweck, beliebig verlaufende Wirbel mit schärferen Umrissen herbeiführen zu können.

Das Verfahren zum Färben von tierischer Faser mit Schwefelfarbstoffen von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 161 190) beruht auf der Beobachtung, daß der zerstörenden Wirkung von Schwefelnatrium auf tierische Faserstoffe durch die Gegenwart gewisser organischer Stoffe, namentlich von Glykose und Tannin, kräftig entgegengewirkt wird. Dieses ist von großer Wichtigkeit, da es nunmehr ermöglicht ist, tierische Faserstoffe mit den direktfärbenden Schwefelfarbstoffen zu färben, für welche bekanntlich Schwefelnatrium das beste

Lösungsmittel ist. Aber nicht nur für tierische Fasern allein hat das Verfahren Bedeutung, es hat sich vielmehr gezeigt, daß bei Gegenwart der erwähnten Zusätze tierische und pflanzliche Faserstoffe gleichmäßig angefärbt werden, so daß es mit Hilfe des Verfahrens gelingt, Halbwolle und Halbseide seitengleich anzufärben. Zum einbadigen Färben dieser gemischten Gewebe bediente man sich bisher hauptsächlich direktfärbender Azofarbstoffe (Diaminfarben), die jedoch nicht für alle Zwecke genügten, so daß durch die Anwendbarkeit der hervorragend echten Schwefelfarbstoffe (Immedialfarbstoffe) ein wesentlicher Fortschritt erzielt ist. — In der Regel genügt es, 5 bis 10 g Glykose auf 1 *l* Flotte zu verwenden. In einem Bade, welches auf 1 *l* 5 g Immedialschwarz V extra, 5 g Schwefelnatrium (kristallisiert), 3 g Soda, 7 g Glykose, 30 g Salz enthält, wird ein aus gleichen Teilen Baumwolle und Wolle bestehendes Gewebe etwa 1 Stunde bei 80° umgezogen, dann wäscht man gut und aviviert in einem schwach sauren Bade, schließlich spült man mit verdünnter Acetatlösung und trocknet. In ähnlicher Weise lassen sich alle anderen Schwefelfarbstoffe, wie z. B. Immedialbraun, Immedialblau, Katigenschwarz, Schwefelschwarz, Kryogenschwarz, Katigenbraun, Kryogenbraun, verwenden. Die Glykose läßt sich mit annähernd gleichem Erfolge durch Tannin ersetzen. — Das Färben von Baumwolle mit Hilfe von Glykose und Schwefelnatrium war bekannt, aber man wußte nicht, daß tierische Faser dann nicht von Schwefelnatrium zerstört und sogar mit Schwefelfarbstoffen gefärbt werden kann, wenn Glykose zugegen ist. Wenn man z. B. in einem Bade je einen Strang Baumwolle und Wolle bei 60° $^3/_4$ Stunden mit 20 Proz. Immedialschwarz färbt unter Zusatz von 10 g Schwefelnatrium, 5 g Soda, 20 g Kochsalz auf je 1 *l* Flotte, so ist die Struktur der Wolle völlig zerstört. Setzt man nur 5 g Glykose hinzu unter sonst gleichen Bedingungen, so ist die Wolle schon wesentlich besser erhalten. Noch weniger Veränderung aber zeigt sie, wenn 10 bis 20 g Glykose anwesend sind. Ein ähnlicher Erfolg wird durch 10 bis 20 g Tannin erzielt. Nicht ganz so zerstörend wie auf Wolle wirkt Schwefelnatrium auf Seide, doch wird auch diese stark verändert und verliert ihre Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. Färbt man z. B. Halbseidestoff mit und ohne Glykosezusatz in gleicher Weise mit 10 Proz. Immedialschwarz unter Zusatz von 5 g Schwefelnatrium, 3 g Soda und 20 g Salz auf je 1 *l* Flotte bei 80° $^3/_4$ Stunden, so ist im ersten Falle die Seide tiefschwarz und glänzend, während sie im anderen Falle hellgrau und matt erscheint. Auch hier zeigt Tannin eine ähnliche Wirkung.

Verfahren zum Färben von Leder mit Sulfin-(Schwefel-)farbstoffen von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 163621) ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel dieser Farbstoffe die Formaldehydverbindung der hydroschwefligen Säure (Hyraldit) benutzt. — 450 g Immedialschwarz V extra, 200 bis 300 g Hyraldit A werden in 10 *l* Wasser heiß gelöst und nach dem Abkühlen auf 30 bis 50° (je nach der Gerbung) einmal kräftig auf das Leder aufgebürstet. Die Farbe erscheint erst dunkelgrün und wird in wenigen Minuten schwarz.

— Zur Färbung im Walkfaß werden 0,5 Proz. (vom Gewicht des Leders) Immedialschwarz V extra, 0,25 bis 0,35 Proz. (vom Gewicht des Leders) Hyraldit A heiß gelöst und mit der erforderlichen Menge kalten oder lauwarmen Wassers verdünnt. In dieser Lösung wird das Leder 20 bis 30 Minuten gewalkt. Hierdurch erhält man die beispielsweise für Chromleder beliebte blaue Durchfärbung und kann dann den Narben durch Färben nach Beispiel I schwärzen. — Um die Waschechtheit und Tiefe der Färbung zu steigern, kann eine Nachbehandlung mit Chromkali, Chromalaun, Kupfervitriol oder einem Gemisch derselben vorgenommen werden.

Verfahren zum Färben von Leder mit Schwefelfarbstoffen von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 158136) besteht darin, daß man Chrom- oder Sämischleder zuerst in einem alkalischen Bade, dann mit Formaldehyd behandelt und schließlich mit Sulfinfarben, wie üblich, färbt. 100 k Chromleder werden nach der Gerbung entsäuert mit 2 k Borax, 2 hl Wasser. Diesem Bade werden zugesetzt 1 bis 1,5 k Formaldehyd (etwa 40 Proz.). Nach 1 Stunde wird ausgewaschen, geschmiert und dann der Narben gebürstet mit einer Lösung von 50 g Immedialschwarz V extra, 25 g Schwefelnatrium kristallisiert, 25 g Türkischrotöl in 1 *l* Wasser. — 100 k Sämischleder werden nach der Gerbung mit Soda gut ausgewaschen, dann in einem Bade von 1,5 k Formaldehyd, 1 hl Wasser während 20 bis 30 Minuten gewalkt. Hierauf fügt man hierzu eine Lösung von 4 k Immedialkatechu G, 2 k Schwefelnatrium, 0,5 k Türkischrotöl, 80 *l* bis 1 hl Wasser und walkt weitere 30 bis 45 Minuten.

Verfahren zum Färben von Chromleder, Sämischleder und schwedischem Glacéleder mit direkt färbenden Schwefelfarbstoffen von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 159691) besteht darin, daß man den Schwefelalkali enthaltenden Farbbädern Glykose oder Tannin zusetzt. — Die Beobachtung, daß die tierische Faser durch die Gegenwart von Glykose oder Tannin vor der zerstörenden Einwirkung des Schwefelnatriums geschützt wird, hat sich auch bei Versuchen mit schwedischem Glacéleder, Sämischleder und Chromleder bestätigt. Während nämlich bei den Versuchen, diese Ledersorten mit Schwefelfarbstoffen, die mittels Schwefelnatrium gelöst sind, zu färben, das Leder so hart und blechig wird, daß seine weitere Bearbeitung ausgeschlossen ist, behält es seine Fülle und Weichheit, wenn der genannten Farbstofflösung Glykose oder Tannin zugesetzt wird. Diese Beobachtung ist von großem Werte, als es Färbungen auf genannten Ledersorten, welche allen Ansprüchen an Licht- und sonstigen Echtheitseigenschaften genügen, bisher noch nicht gibt und diese Lücke durch Anwendung der Schwefelfarbstoffe ausgefüllt wird. — Schwedisches Glacéleder wird auf der Tafel mit folgender Farbstofflösung so lange gebürstet, bis es intensiv schwarz erscheint: 50 g Immedialschwarz V extra, 20 g Schwefelnatrium krist., 15 g Tannin, 20 g Türkischrotöl auf 1 *l* Wasser. Nach dem Färben wird das Leder gespült

und dann nach Belieben entweder unmittelbar getrocknet oder zuvor mittels Säure oder mittels Chromkali, Chromalaun, Kupfervitriol oder einem Gemisch dieser Stoffe aviviert. — Sämischleder wird im Walkfaß gefärbt mit: 10 g Immedialkatechu G, 5 g Schwefelnatrium krist., 5 g Tannin, 5 g Türkischrotöl auf 1 *l* Wasser. Nach dem Färben wird das Leder gespült und entweder unmittelbar getrocknet oder wie im 1. Beispiel angegeben aviviert. — Chromkalbleder wird im Walkfaß grundiert mit: 0,2 Proz. Immedialschwarz V extra, 0,6 Proz. Immedialdirektblau B, 0,9 Proz. Schwefelnatrium krist., 1,0 Proz. Glykose, 0,6 Proz. Türkischrotöl vom Gewicht des Leders und dann auf der Narbenseite überbürstet mit: 50 g Immedialschwarz V extra, 20 g Schwefelnatrium krist., 30 g Glykose, 20 g Türkischrotöl auf 1 *l* Wasser. Nach dem Färben wird das Leder gespült, event. wie im Beispiel I aviviert und schließlich in üblicher Weise fertiggestellt. — In analoger Weise lassen sich auch die anderen Schwefelfarbstoffe verwenden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 161 774) haben weitere Untersuchungen ergeben, daß an Stelle des reinen Tannins vorteilhaft andere pflanzliche Stoffe verwendet werden können, welche infolge ihres Tanningehaltes eine gerbende Wirkung auf die tierische Hautsubstanz äußern und die zugleich selbst färbende Eigenschaften besitzen. Insbesondere kommen hierfür die Extrakte der Eichen-, Fichten-, Mimosenrinden, ferner Quebracho, Blauholz, Gelbholz, Dividivi, Myrobalanen, Kreuzbeeren, Sumach, Gambir, Katechu, Terra japonica in Betracht. Durch Anwendung dieser Substanzen lassen sich neben den im Pat. 159 691 namhaft gemachten Resultaten eine außerordentlich große Zahl von Farbtönen in jeder gewünschten Echtheit erzielen. Es genügt, die betreffenden Extrakte zum Färbebade zuzusetzen, das den anzuwendenden Schwefelfarbstoff und Schwefelalkali enthält. Die Farblösung kann entweder mit der Bürste aufgetragen oder im Walkfaß verwendet werden. — Schwarz auf Chromkalbleder, im Walkfaß gefärbt: 100 k Leder werden eine Stunde lang bei 40° gefärbt mit 2,5 k Immedialschwarz NB, 1,250 k Schwefelnatrium, 1,250 k Türkischrotöl, 0,8 bis 1 k Quebrachoextrakt (40 Proz. gerb. Substanz), 50 *l* Wasser. — Schwarz auf Chromziegenleder, mit der Bürste gefärbt: Eine Lösung von 40 g Immedialschwarz V extra, 20 g Schwefelnatrium, 20 g Türkischrotöl, 3 bis 5 g Gambir, 1 *l* Wasser. Wird ein- bis zweimal aufgebürstet. — Schwarz auf Chromkalbleder, mit der Bürste gefärbt: Eine Lösung von 40 g Immedialschwarz NN konzentriert, 30 g Schwefelnatrium, 20 g Türkischrotöl, 4 g Blauholzextrakt (fest), 1 *l* Wasser. — Braun auf Sämischleder, im Bade gefärbt: 100 k Leder werden gefärbt mit 1,8 bis 2 k Immedialbraun G, 1 k Schwefelnatrium, 0,50 k Türkischrotöl, 0,5 bis 0,75 k Sumachextrakt (26 bis 28° Bé.), 50 *l* Wasser.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 161 775) kann Glykose durch andere Aldehyde der Fettreihe ersetzt werden. So zeigt z. B. Formaldehyd eine ganz analoge schützende Wirkung gegen den Einfluß des Schwefelalkalis auf die Ledersubstanz. Die Verwendung von Form-

aldehyd ist namentlich bei Ledersorten, wie Chromziegenleder oder Sämischleder, vorteilhaft. Die Formaldehydlösung wird dem Färbebade hinzugefügt und dann aufgebürstet, oder es wird im Walkfaß gefärbt. — Schwarz auf Chromziegenleder, im Walkfaß gefärbt: 100 k Leder werden 1 Stunde lang bei 40° gefärbt mit 2 bis 2,5 k Immedialschwarz NB, 1,25 k Schwefelnatrium, 1,25 k Türkischrotöl, 0,25 k Formaldehyd (etwa 40 Proz.), 40 *l* Wasser. — Schwarz auf Sämischleder, aufgebürstet. 60 g Immedialschwarz NF, 25 g Schwefelnatrium, 10 g Türkischrotöl, 5 g Formaldehyd (40 Proz.).

Färben und Schmieren von Chromleder. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 162 278) verfuhr man bei der Fertigstellung gefärbten Chromleders bisher in der Weise, daß man zuerst mit Schmiermitteln, die aus alkalischen Fettemulsionen bestehen, behandelte und dann in gesondertem Bade ausfärbte. Denn die für die Lederfärberei bisher benutzten Farbstoffe vertragen das Vermischen mit den Schmiermitteln nicht oder färben nicht bei deren Gegenwart. Nachdem es nun gelungen ist, Methoden ausfindig zu machen, um die sog. Sulfin- oder Schwefelfarbstoffe auf Leder zu fixieren, war die Möglichkeit gegeben, das Schmieren und Färben von Chromleder in einer Operation zu vereinigen, wodurch erheblich an Zeit und Arbeit gespart wird und infolge der kürzeren Dauer der Behandlung im Walkfaß das Leder selbst sehr geschont wird. Es zeigte sich nämlich, daß die genannten Farbstoffe bei Gegenwart von Formaldehyd, Tannin und analogen Stoffen, welche das Leder vor der Einwirkung des Schwefelalkalis schützen, sich ohne Veränderung mit den üblichen Schmieremulsionen vermischen lassen und in diesem Zustande das Leder vorzüglich färben. Das Verfahren ist insbesondere geeignet zur gleichzeitigen Blaudurchfärbung und Schmierung von Boxcalf, Chevreaux, sowie der als Imitation dieser Ledersorten dienenden Chrom-Roß-, Rind- und Schafleder. — Z. B. 100 k entsäuertes Chromleder werden im Walkfasse behandelt mit einer Emulsion, bereitet aus: 1,5 k Klauenöl, 1,5 k Tran, 3 k Seife, 0,5 k Eigelb und 0,3 k Soda calciniert, in 1 hl Wasser. Hierzu gibt man 1 k Formaldehyd (etwa 40 Proz.) und dann eine Lösung von 800 g Immedialdirektblau B, 1 hk Schwefelnatrium kristallisiert, in 20 bis 25 *l* Wasser. Nach 30 bis 40 Minuten ist Schmieren und Färben gleichzeitig beendet und das Leder wird nach gutem Spülen weiter verarbeitet. Um dem Narben die gewünschte Tiefe der Farbe zu erteilen, wird derselbe schließlich nach einer der üblichen Methoden überfärbt. Man schwärzt z. B. durch Überbürsten mit einer Lösung, welche 50 g Immedialschwarz V extra, 25 g Schwefelnatrium kristallisiert, 10 g Formaldehydlösung, 10 g Türkischrotöl auf 1 *l* Flotte enthält, spült gut und macht das Leder in bekannter Weise fertig.

Färben von Leder. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 164 504) hat gefunden, daß die Diphenylaminderivate, welche man durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure


$(NO_2 : SO_3H : Cl = 1 : 3 : 4)$
mit m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin oder Chlor-m-phenylendiamin und darauf folgende Reduktion des entstehenden Nitrokörpers erhält, zum Färben von Leder infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit Verwendung finden können. Die genannten Stoffe erzeugen auf Leder unter gleichzeitiger Anwendung von Oxydationsmitteln graublaue bis blauschwarze Töne, wobei ein vollständiges Durchfärben des Leders stattfindet. Sie eignen sich vor allem zum Färben von Chromleder. Das Färben geschieht in der Weise, daß man das Leder der Einwirkung einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Diphenylaminabkömmlinge bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Chromat, Eisensalzen, unterwirft. Behandelt man gewöhnliches Leder, welches nur einer Tanningerbung unterzogen wurde, in gleicher Weise, so wird das Leder nicht schwarz oder blauschwarz, sondern grau oder grauschwarz gefärbt. In beiden Fällen hat man es in der Hand, durch Zusatz eines geeigneten Farbstoffes den Ton der Färbung zu nuancieren.

Färben von Chromleder. Nach W. Epstein und E. Rosenthal (D. R. P. Nr. 157 467) ist im Chromleder die Affinität der tierischen Haut für saure Farbstoffe noch wirksam. Das Färben mit Säurefarben ist aber wegen der Empfindlichkeit der Chromleder gegen Schwefelsäure mit Schwierigkeiten verbunden, insofern ein Überschuß an Säure vermieden werden muß, und bei Mangel an solcher andererseits die Farbstoffe nicht genügend zur Wirkung kommen. Für basische Farbstoffe besitzt das Chromleder keine praktisch in Frage kommende Affinität; es muß für solche entweder eine Nachgerbung mit Gerbstoff oder ein Vorfärben mit tanninhaltigen Farbhölzern stattfinden. Da aber Tannin die Elastizität und Festigkeit des Chromleders uugünstig beeinflußt, so liegt auch hier die Gefahr vor, entweder durch zu viel Gerbsäure das Leder zu schädigen oder zu wenig eine unvollkommene Ausnutzung des Farbstoffes und ungleichmäßige und nicht genügend satte Färbung zu erhalten. — Es wurde nun gefunden, daß vorzüglich gleichmäßige, satte und sehr echte Färbungen auf Chromleder erzielt werden, wenn man dasselbe erst mit Lösungen von Schwefelfarbstoffen und danach mit angesäuerten Lösungen von basischen Farbstoffen behandelt. Die hierbei erforderliche Menge Schwefelfarbstoff ist gering, so daß eine Schädigung des Leders durch die Alkalinität der Lösung nicht stattfindet, zumal durch die Nachbehandlung mit z. B. essigsaurer Farblösung sofort eine Neutralisation erfolgt. Da die Nuance der Färbung im wesentlichen durch die Art des basischen Farbstoffes bedingt wird, so hat man es überdies in der Hand, solche Schwefelfarbstoffe auszuwählen, welche wenig alkalisch sind beziehentlich wenig Schwefelnatrium zur Lösung erfordern. Man kann durch eine Titration die Alkalinität der Lösung des Schwefelfarbstoffes bestimmen und danach den Zusatz von Essigsäure zur Lösung des basischen Farbstoffes bemessen. — Die Methode eignet sich sowohl für Färbung durch Aufbürsten als auch für solche nach dem sogenannten Tauchverfahren. Die Felle können gefettet zum Färben gebracht werden

oder es kann auch das Schmieren nach dem Färben vorgenommen werden, da infolge der großen Wasch- und Alkaliechtheit der entstehenden Farblacke die gefärbten Felle dabei nicht bluten. Dieser Umstand muß als ein besonderer Vorzug des Verfahrens gegenüber den bisher üblichen Methoden bezeichnet werden. Sowohl die mit sauren Farbstoffen gefärbten als auch die auf Tanninbeize basisch überfärbten Chromleder erleiden bei nachfolgender Behandlung mit der alkalischen Fettseifeemulsion großen Farbverlust. Andererseits hält es beim Fetten vor dem Färben sehr schwer, immer gleichmäßige Färbungen zu erzielen, da die chromgaren Felle das Fett nicht absolut gleichmäßig aufnehmen und jede Ungleichmäßigkeit in der Fettung ungleiches Aufziehen der Farbe verursacht, was bei schwarzen Fellen wohl weniger hervortritt, bei farbigen Fellen aber als fleckige und wolkige Färbung sichtbar wird. — Hervorragend geeignet für das Verfahren sind die im Pat. 139 989 beschriebenen Schwefelfarbstoffe, welche bei sehr geringem Schwefelalkaligehalt noch löslich bleiben und zugleich (wohl infolge ihrer Beziehung zur Acridingruppe) eine besonders große Affinität zum Leder besitzen. — Ein intensives und echtes Schwarz erhält man z. B. unter Verwendung des im Pat. 139 989 (J. 1903, 153) beschriebenen Farbstoffes, indem man etwa auf ein chromgares Kalbfell 500 cc einer 1proz. Lösung dieses Farbstoffes kalt aufträgt. Die Farbe wird sofort absorbiert. Das Fell wird durch Ausrecken mit dem Schlicker von der vollständig farblosen Mutterlauge befreit und nun nochmals mit ungefähr 100 cc einer Lösung von 20 g Paraphenylenblau und 15 g Essigsäure im Liter übergebürstet. Es kann dann sofort abgespült und wie üblich fertiggestellt werden. — Soll mit dem gleichen Farbstoff in der Flotte gefärbt werden, so setzt man etwa in einem Walkfaß pro Kalbfell 4 *l* Wasser, 10 g Farbstoff und 50 g Kochsalz an. Nach 5 bis 10 Minuten langem Walken der Felle ist die Flotte vollständig farblos. Es wird nun abgelassen, einmal mit Wasser nachgespült und dann, um z. B. ein Braun zu erzielen, fertig gefärbt mit 4 *l* Wasser, 2 g Bismarckbraun und 2 g Essigsäure auf 1 Fell.

Verfahren der Farbenfabriken. Badische Anilin- und Sodafabrik. Äthylblau B liefert bei gutem Egalisierungsvermögen auf Wolle marineblaue Färbungen. In neutraler Flotte zieht der Farbstoff schwach, in stark saurer Flotte wird der Ton etwas röter. Beim Arbeiten im Kupferkessel erleidet der Ton eine leichte Trübung. Baumwollfäden werden wenig angefärbt. Beim Färben von Wollseide bleibt die Seide heller als die Wolle.

Methylenblau NN für Baumwolldruck. Druckvorschrift:

5	g	Farbstoff,
50	„	Acetin J,
50	„	Essigsäure 30 Proz.
145	„	Wasser,
700	„	essigs. Britishgumverdickung,
50	„	essigs. Tanninlösung 1 : 1
1000	g	

Dämpfen 1 Stunde ohne Druck, nach dem Brechweinsteindurchzug ist leicht zu spülen. — Für Tannin-Ätzartikel druckt man auf Tannin-Brechweinsteinbeize nachstehende Ätze auf:

200 g Britishgum werden mit
100 „ Wasser,
200 „ Natriumbisulfit 38° Bé.,
500 „ Natronlauge 40° Bé. angeteigt
1000 g

Nach dem Aufdruck trocknen, 1 Minute durch den Mather-Platt führen, säuern, spülen und ausfärben. Nach dem Färben folgt ein leichter Chlordurchzug, hierauf wird gesäuert, gespült und leicht geseift.

Casella & Cp. beschreiben ausführlich den Druck auf Wollgeweben. Auf das Bleichen in der Schwefelkammer folgt das Chloren, durch welches die Wolle eine stärkere Aufnahmefähigkeit für die Farbstoffe erlangt; am besten werden die Wollstoffe in offener Breite gechlort. Man benutzt hierzu entweder aus Holz gebaute Jigger oder Kufen, durch welche die Ware breit hindurchgeht. Die Ware darf nur kurze Zeit mit der Mischung von Chlorkalk und Säure in Berührung sein und wird dann sofort gewaschen, wobei das Wasser fortwährend erneuert wird. 4 hl Wasser, 20 *l* Chlorkalklösung 4° Bé., 8 *l* Schwefelsäure 13° Bé. für helle Böden, für dunkle 4 hl Wasser, 30 *l* Chlorkalklösung 4° Bé., 12 *l* Schwefelsäure 13° Bé. Während des Ganges der Ware läßt man Chlorkalk und Säure durch zwei besondere Trichter zufließen, bei weißbödiger Ware schwächere Lösungen, bei dunklen Böden etwa doppelt so starke. Chlorkalklösung: 50 *l* Wasser, 10 *l* Chlorkalk 4° Bé.; Säurelösung: 50 *l* Wasser, 5 *l* Schwefelsäure 13° Bé. — An Stelle von Chlorkalklösung kann auch Chlorsoda verwendet werden. — In einzelnen Fällen, besonders für Eosine und Rhodamine, wird die Wolle mit einer 3 bis 5° Bé. starken Lösung von zinnsaurem Natron geklotzt, bleibt 1 Stunde aufgerollt liegen, wird durch ein Schwefelsäurebad 1° Bé. gezogen und dann gewaschen und getrocknet. — Bei der Bereitung der Druckfarben ist das Hauptgewicht auf die Auswahl eines guten Verdickungsmittels zu legen. Als sehr geeignet haben sich die verschiedenen aufgeschlossenen Gummiarten, wie Kristallgummi, Gomme Labiche, Trockengummi u. a. erwiesen; neben diesem werden hauptsächlich noch Britishgum, Tragant, Weizenstärke und Gummi granis verwendet. Als Fixierungsmittel setzt man der Druckfarbe bei Säurefarbstoffen Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Essigsäure zu. — Schwefelsäure wirkt am besten fixierend, bietet jedoch beim Rouleauxdruck die Schwierigkeit, daß die baumwollenen Mitläufer dadurch sehr angegriffen werden; durch Behandeln der Mitläufer mit etwas Soda oder Wasserglas kann dem Übelstand vorgebeugt werden. Andere Zusätze sind chlorsaures Natron besonders bei dunklen Farben, Glycerin, Alaun und essigsaure Tonerde besonders bei Ponceau und Naphtolschwarz, Zinnsalz oder Chlorzinn in geringen Mengen für Eosine und Rhodamine, ferner essigsaures Natron,

wolframsaures Natron oder phosphorsaures Natron; letzteren werden Druckfarben zugesetzt, die für Handdruck oder als Spiegelfarben dienen. — Basische Farbstoffe werden unter Zusatz von Essigsäure gedruckt; in vereinzelten Fällen wird neben Essigsäure auch etwas Weinsäure zugesetzt. Andere Zusätze sind essigsaures Natron, wolfram- oder phosphorsaures Natron, welche das Egalisieren der Farbstoffe erhöhen. — Diaminfarben setzt man zum Druck phosphorsaures Natron oder statt dessen zuweilen Essigsäure, essigsaures oder oxalsaures Ammoniak zu. — Anthracensäure- und Anthracenchromfarben können ohne Chrom unter Zusatz von oxalsaurem Ammoniak gedruckt werden, während bei anderen ein Zusatz von Fluorchrom, essigsaurem Chrom oder chromsaurem Kali zur Druckfarbe erforderlich ist. — Beim Drucken ist besonders Gewicht auf die Anwendung einer nicht zu seichten Gravur und einer möglichst weichen Unterlage zu legen; ferner soll die Ware bei mäßiger Temperatur getrocknet werden. Die Ware wird zum Dämpfen zusammen mit schwach angefeuchteten Tüchern aufgerollt und entweder mit diesen gedämpft oder nach einigem Liegenlassen wieder abgewickelt und ohne Mitläufer gedämpft. Der Feuchtigkeitsgrad der Ware beim Dämpfen ist von größtem Einfluß auf die richtige Fixierung der Farbstoffe. Wird die Ware ungenügend angefeuchtet, so ist die Fixierung unvollkommen, während andererseits beim Überschreiten des zulässigen Maßes an Feuchtigkeit die Schärfe des Druckes leidet. Man dämpft meistens 1 Stunde ohne Überdruck, wäscht am besten in fließendem Wasser und trocknet. Zum Waschen darf kein warmes Wasser angewendet werden, da hierbei das Weiß leicht angefärbt werden kann. Dem ersten Waschwasser wird vielfach auch etwas Kochsalz oder Glaubersalz zugegeben. — Zum Drucken von Wolle werden folgende Farbstoffe empfohlen:

Für Gelb: Walkgelb O, Säuregelb AT, Anthracengelb C, Thioflavin S, Diamingelb CP, Diaminechtgelb A, FF.

Druckvorschrift für Walkgelb O und Säuregelb AT:

5	bis	40	g	Farbstoff in
435	„	390	cc	heißem Wasser lösen und mit
		200	g	Kristallgummi 1 : 2 und
		200	„	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
10	bis	20	„	Oxalsäure, in
		150	cc	heißem Wasser gelöst.
		1	k	

Druckvorschrift für Anthracengelb C:

20	bis	100	g	Farbstoff, in
405	„	300	cc	heißem Wasser lösen und mit
		200	g	Kristallgummi 1 : 2 und
		200	„	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
25	bis	50	„	oxalsaures Ammoniak, in
		150	cc	heißem Wasser gelöst.
		1	k	

Druckvorschrift für Thioflavin S, Diamingelb CP, Diaminechtgelb A, FF:

5	bis	40	g	Farbstoff, in
590	„	540	cc	kochendem Wasser lösen und mit
		200	g	Kristallgummi 1 : 2,
		200	„	Britishgum und
5	bis	20	g	phosphorsaurem Natron kochen.
		1	k	

Für Orange: Orange GG, Orange II, extra, Diaminorange F.

Druckvorschrift für Orange GG, II, extra:

5	bis	30	g	Farbstoff, in
385	„	340	cc	heißem Wasser lösen und mit
		200	g	Kristallgummi 1 : 2 und
		200	„	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
10	bis	30	„	Oxalsäure, gelöst in
		200	cc	heißem Wasser.
		1	k	

Für lebhafte Rosa und Rot: Rhodamin B (Vorschrift wie für Walkgelb O), Eosin 3G, GGF, Eosinscharlach B, Erythrosin gelblich und andere.

Druckvorschrift für die Eosine:

3	bis	20	g	Farbstoff, in
577	„	530	cc	heißem Wasser lösen und mit
		200	g	Kristallgummi 1 : 2 und
		200	„	Tragantschleim 60 : 1000 kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
20	bis	50	cc	Essigsäure 6° Bé.
		1	k	

Für Scharlach-Nuancen: Ponceau FR, F2R, F3R, Brillantcochenille 2R, 4R, Kristallponceau 6R, Diaminscharlach B, 3B, Diaminpurpurin B, 3B (Vorschrift wie für Thioflavin S), 6B, Walkrot G (Vorschrift wie für Walkgelb O).

Druckvorschrift für Ponceau, Brillantcochenille, Kristallponceau:

5	bis	40	g	Farbstoff, in
415	„	350	cc	heißem Wasser lösen und mit
		200	g	Kristallgummi 1 : 2 und
		200	„	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
10	„	20	„	Oxalsäure, in
		150	cc	heißem Wasser gelöst und
20	„	40	„	essigsaure Tonerde 15° Bé.
		1	k	

Für gedeckte Rot und Bordeaux: Azorubin A, Amaranth, Naphtolrot C, EB, Lanafuchsin SG, SB, 6B, Azorot A, Azoorseille BB (Vorschrift wie für Walkgelb O), außerdem Walkrot FR, Wollrot B, BG (Vorschrift wie für Walkgelb O), Diaminechtrot F, Diaminbordeaux B, S, Diaminrosa (Vorschrift wie für Thioflavin S). — Für violette Nuancen: Formylviolett, Azowollviolett 4B, 7R, Säureviolett 6BS (Vorschrift wie für Walkgelb O).

— **Für lebhafte Blau: Cyanol extra, FF, Tetracyanol V, SF extra, Brillantwalkblau B (Vorschrift wie für Walkgelb O). — Für Blau und Marineblau: Azowollviolett 4B, Formylblau B, Formylviolett, Echtblau BD, BBD, BRD, 3RD, Diaminblau 2B, 3B, Diaminreinblau.**

Druckvorschriften für Echtblau BD, BBD, BRD, 3RD:

30	bis	40	g	Echtblau, in
380	„	370	cc	heißem Wasser lösen und mit
		200	g	Kristallgummi 1 : 2 und
		200	„	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
		30	„	oxalsaures Ammoniak und
		10	„	Oxalsäure, in
		150	cc	heißem Wasser gelöst.
		1	k	

Für Blau und Marineblau-Grund:

15	bis	30	g	Azowollviolett 4B und
10	„	30	„	Brillantwalkgrün B oder Formylblau B, in
525	„	490	cc	heißem Wasser lösen und mit
		280	g	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
		20	„	Oxalsäure, in
		150	cc	heißem Wasser gelöst.
		1	k	

Waschechte Blau und Marineblau:

20	bis	60	g	Formylviolett S4B oder Formylblau B und
10	„	30	„	Brillantwalkgrün B, in
520	„	460	cc	heißem Wasser lösen und mit
		280	„	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
		20	„	Oxalsäure, in
		150	cc	heißem Wasser gelöst.
		1	k	

Für grüne und olive Nuancen: Säuregrün extra konz., extra konz. B, Cyanolgrün B, 6G, Cyanolechtgrün G, Brillantwalkgrün B (Vorschrift wie für Walkgelb O), Naphtolgrün B, Diamingrün B, G, Diaminschwarzgrün N.

30	bis	60	g	Naphtolgrün B, in
460	„	400	cc	heißem Wasser lösen, mit
		200	g	Kristallgummi 1 : 2 und
		200	„	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
20	bis	30	„	chlorsaures Natron, in
		60	cc	heißem Wasser gelöst und
30	bis	50	„	Essigsäure 6° Bé.
		1	k	

Für braune Nuancen: Die verschiedenen Säurebraun geben im Wolldruck nur wenig günstige Resultate, so daß für die Herstellung von braunen Nuancen Kombinationen von Gelb, Rot und Grün fast immer vorgezogen werden. Gute Resultate erzielt man mit Kombinationen aus Walkgelb O, Lanafuchsin B, Brillantwalkgrün B.

	30	g	Walkgelb O,
	9	„	Lanafuchsin 6B,
1 bis	2	„	Brillantwalkgrün B, in
	390	cc	heißem Wasser lösen und mit
	200	g	Kristallgummi 1 : 2 und
	200	„	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
	20	„	Oxalsäure, gelöst in
	150	cc	heißem Wasser.
	1	k	

Ferner werden für den Wolldruck u. a. Diaminbraun 3G, R, B, M. Diamincatechin G (Vorschrift wie für Thioflavin S) empfohlen. Graue Modenuancen erhält man mit einer Kombination aus Tetracyanol V. Lanafuchsin SG, Walkgelb O.

Druckvorschrift:

	für Hellgrau:	für Hellmodebraun:	für Reseda:
Tetracyanol V	6 g	2 g	4 g
Lanafuchsin SG	9 „	8 „	2 „
Walkgelb O	5 „	20 „	14 „
werden gelöst in			
	4280 cc heißem Wasser und mit	4270 cc	4280 cc
	2000 g Kristallgummi 1 : 2 und	2000 g	2000 g
	2000 „ Britishgum gekocht	2000 „	2000 „
Nach dem Erkalten werden zugesetzt:			
	200 g Oxalsäure, in	200 g	200 g
	1500 cc heißem Wasser gelöst	1500 cc	1500 cc
	10 k	10 k	10 k

Für Schwarz: Naphtolschwarz BDF, Naphtolschwarz BG konz., Naphtolschwarz BGN konz.

60 bis	70	g	Naphtolschwarz BDF und
	5	„	Brillantwalkgrün B, in
405 „	395	cc	heißem Wasser lösen und mit
	200	g	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
	15	„	chlorsaures Natron, in
	25	cc	heißem Wasser gelöst,
	15	g	Alaun und
	20	„	Oxalsäure, in
	175	cc	heißem Wasser gelöst.
	1	k	

45 bis	65	g	Naphtolschwarz BG konz. oder BGN konz., in
425 „	405	cc	heißem Wasser lösen und mit
	280	g	Britishgum kochen. Nach dem Erkalten zusetzen:
	15	g	chlorsaures Natron, in
	25	cc	heißem Wasser gelöst, und
	15	g	Alaun und
	20	„	Oxalsäure, in
	175	cc	heißem Wasser gelöst.
	1	k	

Zum Drucken von Immedialfarben nach Casella & Cp.

Grün:

90 g Immedialgrün GG extra in Teig, anteigen mit dem Gemisch von
300 „ alkalischer Gummiverdickung,
40 „ Kaolin und
30 „ gesättigter Kochsalzlösung, hierauf
150 „ Reduktionspaste A für Druck zusetzen. Die Masse erwärmt sich von selbst auf etwa 35°, man läßt erkalten und setzt hinzu die Mischung von
40 „ Kaolin,
30 „ gesättigter Kochsalzlösung und
320 „ alkalischer Gummiverdickung.
1 k

Marineblau:

90 g Immedialindon R konz. mit
30 „ Natronlauge 40° Bé. und
50 „ Glycerin gut anteigen, hierauf
150 „ Reduktionspaste A für Druck zusetzen und auf 50 bis 60° einige Zeit erwärmen, abkühlen lassen und einrühren die Mischung von
80 „ Kaolin,
60 „ gesättigter Kochsalzlösung und
540 „ alkalischer Gummiverdickung
1 k

Braun:

220 g Immedialmarron B in Teig mit
60 „ Natronlauge 40° Bé. gut anteigen,
100 „ Reduktionspaste A für Druck zugeben und auf 30 bis 35° erwärmen. Nach erfolgter Lösung erkalten lassen und einrühren die Mischung von
80 „ Kaolin,
60 „ gesättigter Kochsalzlösung und
420 „ alkalischer Gummiverdickung. Der fertigen Druckfarbe werden
60 „ Bisulfitlösung 38° Bé. zugegeben.
1 k

Marineblau geätzt auf Pararot:

90 g Immedialindon R konz. mit
40 „ Natronlauge 40° Bé. und
50 „ Glycerin gut anteigen,
150 „ Reduktionspaste A für Druck zusetzen, auf 50 bis 60° einige Zeit erwärmen, abkühlen und einrühren die Mischung von
50 „ Kaolin,
35 „ gesättigter Kochsalzlösung,
85 „ alkalischer Gummiverdickung,
500 „ Ätze A
1 k

Ätze A:

400 g Gummiwasser dick,
600 „ Hyraldit A
1 k

Alkalische Gummiverdickung:

400 g Gummiwasser dick,
600 „ Natronlauge 40° Bé.
1 k

Nach dem Drucken wird die Ware nicht zu scharf getrocknet, hierauf einige Minuten im Mather-Platt bei 100° möglichst luftfrei gedämpft, in kaltem Wasser gewaschen, lauwarm geseift, gespült und getrocknet.

Immedialneublau G konz. von Casella & Cp. eignet sich gut für lose Baumwolle, Garn und Stückware, sowie zur Verwendung in mechanischen Apparaten. Gefärbt wird unter Zusatz von Schwefelnatrium, Natronlauge und Glaubersalz. Die so erhaltenen Färbungen können sowohl durch Dämpfen oder warmes Lagern, wie durch die übliche Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol entwickelt werden. Durch die erstere Nachbehandlungsmethode erhält man lebhafte wasch- und säureechte Färbungen; durch Chrom-Kupfer lassen sich dunkle, indigoähnliche Töne erzielen, die hinsichtlich ihrer Echtheit den durch Dämpfen entwickelten überlegen sind.

Zum Färben der Halbseide eignen sich besonders die Marken Immedialschwarz NNG konz. und G extra für grünliche, Immedialschwarz NBB konz. und FF extra für tiefere Schwarz; die konzentrierten Marken decken die Seide etwas weniger stark wie die Extramarken; sämtliche ergeben ein sattes Schwarz auf der Baumwolle und gestatten ein nachträgliches Tönen der Seide in frischem Bade. Das Färben erfolgt für leichte Stückware am besten in Holzkufen mit verschiebbarem, nicht zu hoch stehendem Haspel; die Ware wird zeitweise umgehaspelt und in der Zwischenzeit gut unter der Flotte gehalten. Schwerere Halbseide und sehr breite Ware werden im Jigger gefärbt; halbseidene Bänder färbt man am besten auf Stöcken, die nach jedesmaligem Umziehen untergesteckt werden. Das Färbebad wird besetzt mit:

10 bis 20 g	Immedialschwarz NBB konz. oder NNG konz. bez. die entsprechende Menge Immedialschwarz G extra oder FF extra,	im Liter Flotte
10 „ 20 „	Schwefelnatrium, krist.,	
20 „ 40 „	Glukose (Traubenzucker),	
1 „	calc. Soda,	
2 „ 3 „	Türkischrotöl,	
10 „ 20 „	calc. Glaubersalz	

und 0,5 bis 1 Proz. Alkaliblau R vom Gewichte der Ware.

Von Immedialschwarz G extra und FF extra benötigt man im Liter Flotte:

20 bis 40 g Farbstoff,
15 „ 30 „ Schwefelnatrium, krist.,
30 „ 60 „ Glukose (Traubenzucker)

und die übrigen oben angegebenen Zusätze.

Zur Herstellung eines grünlichen Schwarz kann im Immedialschwarzbade leicht mit Immedialgrün BB extra oder GG extra nuanciert werden; von diesen Farbstoffen, die vorzugsweise auf die Seide ziehen, genügen 2 bis 5 g im Liter Flotte. Man kocht die konzentrierte Lösung dieser Zusätze 10 bis 15 Minuten gründlich auf, setzt sie dem 70 bis 80° heißen Färbebad zu und färbt 1 bis 1$^1/_2$ Stunden. Hierauf wird leicht abgedrückt, sofort in kaltem, mit etwas Soda versetztem Wasser

gewaschen und später nochmals warm gespült. Zum Weiterfärben in stehenden Bädern benötigt man etwa:

6 bis 8 Proz.	Immedialschwarz NBB konz. (NNG konz.) bez. die entsprechende Menge Immedialschwarz G extra oder FF extra,	vom Gewicht der zu färbenden Ware.
6 „ 8 „	Schwefelnatrium, krist.,	
12 „ 16 „	Glukose (Traubenzucker),	
0,1 „	calc. Soda,	
1 „ 2 „	Türkischrotöl,	
2 „ 5 „	calc. Glaubersalz,	
0,5 „ 0,7 „	Alkaliblau R	

Nach gründlichem Spülen wird die Ware in frischem, kochend heißem Bade mit

2 Proz. Chromkali,
2 „ Kupfervitriol,
5 „ Essigsäure

1/2 bis 3/4 Stunden behandelt und dann zur Erhöhung der Intensität der Seide bez. zum Nuancieren derselben mit basischen oder sauren Farbstoffen, in einzelnen Fällen auch mit Blauholz, übersetzt. — Das Übersetzen mit basischen Farbstoffen geschieht in 60 bis 70° heißem, mit etwas Essigsäure angesäuertem Bade; es eignen sich hierzu besonders Neublau D, R, B, G und Neumethylenblau N, GB und R, die mit Manchesterbraun EE oder Safranin S Nr. 150 getönt werden können. — Von sauren Farbstoffen sind Naphtylaminschwarz 4B und 6B geeignet; zum Nuancieren dienen Säuregrün extra konz. und Indischgelb G; man färbt kochend heiß in essigsaurem oder schwach schwefelsaurem Bade. — Für sehr tiefe Schwarz ist ein Aufsatz von Blauholz- bez. Gelbholzextrakt empfehlenswert; man verwendet diese in kochend heißem Seifen- bez. in schwach essigsaurem Bade und erhält besonders auch auf der Baumwolle ein sehr gedecktes, tiefes Schwarz; nach Bedarf kann im gleichen Bade auch mit basischen Farbstoffen getönt werden. — Nach beendetem Färben wird kalt mit 2 cc Essigsäure und 5 g essigsaurem Natron aviviert und getrocknet; der Appretur ist gleichfalls 2 bis 3 g essigsaures Natron im Liter zuzugeben.

Die Anthracenchromblau von Casella & Cp. können sowohl zum Färben auf Chromsud, als auch zum Färben in saurem Bade mit nachfolgender Chromfixierung verwendet werden und geben hervorragend lichtechte und walkechte Färbungen.

a) Einbadverfahren:

Man bestellt das Färbebad, je nach der Tiefe der gewünschten Nuance, mit

1 bis 4 Proz. Schwefelsäure,
10 „ Glaubersalz krist.

und den nötigen Farbstoffmengen, geht bei etwa 40 bis 60° ein, bringt auf Kochtemperatur und färbt 1 Stunde kochend; dann schreckt man ab, setzt die angegebenen Mengen Chromkali zu und läßt noch 3/4 Stunde kochen.

b) auf vorchromierte Wolle:

Die Ware wird in der üblichen Weise mit

3 bis 4 Proz. Chromkali und
$2^1/_2$ „ 3 „ Weinstein

vorgebeizt, gespült und im frischen Bade unter Zusatz von 3 bis 6 Proz. Essigsäure ausgefärbt.

Man geht bei etwa 40 bis 60° ein, treibt in 20 bis 30 Minuten auf Kochtemperatur und läßt $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunde kochen, hierauf wird in Wasser gespült und dann getrocknet. — Beim Färben in kupfernen Apparaten bestellt man das heiße Färbebad mit 0,5 Proz. Rhodanammonium (vom Gewicht der Ware) und läßt erst 10 bis 20 Minuten stehen, ehe man Farbstoff, Säure und Glaubersalz zusetzt.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Die Thiogenschwarz-Farbstoffe werden mit Schwefelnatrium zusammen durch Übergießen mit kochend heißem Wasser gelöst; die Lösung gibt man in das mit Soda und Glaubersalz beschickte Färbebad im Jigger. Man kocht auf, stellt den Dampf dann ab und färbt 1 Stunde nahe der Siedetemperatur. Vor dem Färben wird die Ware auf einem besonderen Jigger ausgekocht und gewaschen; man geht mit der gut und gleichmäßig abgequetschten Ware ins Färbebad ein. Nach dem Färben wird in bekannter Weise abgequetscht, gut gewaschen, wieder abgequetscht und auf Hänge getrocknet. — Über die Echtheit der so hergestellten Färbungen wird folgendes bemerkt:

Waschechtheit: } vorzüglich.
Walkechtheit: }
Sodakochechtheit: vorzüglich.
Lichtechtheit: } vorzüglich.
Säurekochechtheit: }
Chlorechtheit: gering.

Für die Färbungen wurden folgende Bäder benutzt:

Thiogendiamantschwarz B

	I. Bad	II. Bad.	III. Bad u. folg.
Farbstoff	24 k	19 k	16 k
Schwefelnatrium krist. .	36	19	16
Soda calc.	5	3	1
Glaubersalz krist. . .	15	3	—

Thiogendiamantschwarz V

	I. Bad	II. Bad	III. Bad u. folg.
Farbstoff	18 k	14 k	12 k
Schwefelnatrium krist. .	36	21	18
Soda calc.	5	3	1
Glaubersalz krist. . .	15	3	—

Thiogenschwarz BB konz.

	I. Bad	II. Bad	III. Bad u. folg.
Farbstoff	11 k	9 k 500 g	8 k
Schwefelnatrium krist. .	33	19	16
Soda calc.	5	3	2
Glaubersalz krist. . .	10	5	—

Das Flottenverhältnis ist 250 *l* Farbflotte auf 100 k Gewebe (Trockengewicht).

In Thiogenschwarz BB flüssig und BR flüssig derselben Farbwerke ist der Farbstoff in Form seiner Leukoverbindung enthalten. Man gibt den Farbstoff in das mit Schwefelnatrium, Soda und Salz beschickte Bad, geht mit der Ware ein, färbt 1 Stunde nahe der Siedetemperatur, quetscht ab, wäscht gründlich und trocknet, nachdem man u. U. vorher mit Seife und Kokosfett oder Baumöl geschönt hat. In gleicher Weise kann man die Produkte auf kaltem Bad färben, da sie bereits bei niedriger Temperatur sehr gut auf die Faser ziehen. — Für 100 k Baumwollgarn zum Färben auf der Barke sind erforderlich:

	I. Bad	II. Bad	III. Bad u. folg.
Farbstoff	25 k	20 k	15 k
krist. Schwefelnatrium .	12,5	7,5	6
calc. Soda	10	3	2
Kochsalz	50	15	3

Bei der Apparatfärberei wird der Salzzusatz wesentlich vermindert. Hierdurch ergeben sich auch die Ansätze, wie dieselben bei der Kops- bez. Kettenfärberei anzuwenden sind. Für mercerisierte Garne hält man die Bäder in allen Zusätzen um 25 Proz. schwächer. — Für 100 k Leinengarn zum Färben auf der Barke:

	I. Bad	II. Bad	III. Bad u. folg.
Farbstoff	14 k	10 k	7 k
krist. Schwefelnatrium .	7	3,5	2,25
calc. Soda	6	3	1,5
Kochsalz	30	10	2

Für das Färben am Jigger von 100 k Stückware:

	I. Bad	II. Bad	III. Bad u. folg.
Farbstoff	20 k	16 k	12 k
krist. Schwefelnatrium .	10	6	4,5
calc. Soda	6	4	2
Türkischrotöl	1/2 l	1/4 l	1/4 l

Für mercerisierte Stückware sind etwa 80 Proz. obiger Zusätze erforderlich.

Thiogenschwarz MM konz. und Thiogenschwarz 4 B konz. auf mercerisiertem Satin. Die beiden Schwarzmarken bieten einen passenden Ersatz für Anilinoxydationsschwarz. Die Marke MM konz. zeigt eine grünliche, die Marke 4 B konz. eine bläuliche Übersicht. Man färbt auf dem Jigger in drei- bis vierfacher Flottenmenge bei untenstehender Bäder-Zusammensetzung. Nach dem Färben wird gut und gleichmäßig abgequetscht und in 60° warmen Sodabad (etwa 3 Gramm im Liter) geführt, gründlich gespült und getrocknet.

	I. Bad	II. Bad	III. Bad u. folg.
Farbstoff	8 Proz.	6,5 Proz.	5 Proz.
Schwefelnatrium krist.	24	13	10
Soda calc.	7,5	0,5	0,5
Türkischrotöl . . .	1	0,5	0,5

Die Thiogengrün werden mit Schwefelnatrium zusammen durch Übergießen mit kochendem Wasser gelöst, die Lösung gibt man in das mit Soda und Salz beschickte Färbebad. Man kocht auf, stellt den Dampf ab und färbt eine Stunde nahe der Siedetemperatur. Nach dem Färben quetscht man die Ware ab oder schleudert und spült gründlich. Die Thiogengrün müssen wie die anderen Thiogenfarbstoffe in hölzernen oder eisernen Gefäßen gefärbt werden, kupferne und messingene Bestandteile sind zu vermeiden. Die Thiogengrün egalisieren sehr gut, besonders die Marke B. Die gewöhnlichen Metallsalznachbehandlungen bringen bei den Produkten keine bemerkenswerten Vorteile, man kann dieselben auch recht gut entbehren, da die allgemeinen Echtheitsgrade ohnedies sehr gut sind. — Wo höhere Lichtechtheit und Lagerechtheit verlangt wird, verwendet man die Extramarken, oder wenn der Farbton der Thiogengrün B und GG besser entspricht, letztgenannte Produkte mit einer Nachbehandlung von Natriumthiosulfat. Man kann dieses Salz den letzten Spülbädern oder besser noch den Schmelzen, Schichtmassen oder den Appreturen zusetzen. Die Färbungen werden auf dem Jigger z. B. nach folgender Angabe hergestellt.

	Farbstoff Proz.			Schwefelnatrium krist. Proz.			Soda calc. Proz.			Kochsalz Proz.		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Thiogengrün B .	10	9	7,5	15	9	7,5	5	3	1,5	10	5	—
Thiogengrün GG	10	9	7,5	20	12	10	5	3	1,5	10	5	—
Thiogengrün BL extra . .	10	9	7,5	6,5	6	5	5	3	1,5	10	5	—
Thiogengrün GL extra . .	10	9	7,5	10	9	7,5	5	3	1,5	10	5	—

Geätzt wird nach folgender Vorschrift:

Chloratätze:

225 g Britishgummi,
575 „ Aluminiumchlorat 25° Bé.,
150 „ Natriumchlorat
werden erwärmt, dann kalt
50 „ rotes Blutlaugensalz zugegeben
1 k

Nach dem Drucken wird getrocknet, dann 3 Minuten im Mather-Platt gedämpft, durch verd. Natronlauge (10 cc 40grädige Lauge im Liter) bei 50° behandelt, gewaschen und geseift.

Thiogenviolett B derselben Farbwerke liefert auf pflanzlicher Faser im Schwefelnatriumbad gefärbt blauviolette Töne und wird

zur Herstellung von violetten Tönen auf loser Baumwolle, Baumwollgarn und Stückware empfohlen. Besonders hervorzuheben ist die gute Aetzbarkeit mit Chlorat.

Ätzfarbe.

Man erwärmt auf dem Wasserbad

375 g Verdickung WT,
100 „ China Clay,
75 cc Wasser,
200 g Natriumchlorat bis zur Auflösung und fügt dann lauwarm
50 „ gelbes Blutlaugensalz und
100 „ Citronensäure in
100 cc Wasser gelöst hinzu

1 k

WT-Verdickung.

250 g Weizenstärke.
600 cc Wasser,
2500 g Tragant 60 : 1000

1/2 Stunde kochen.

Nach dem Aufdrucken der Ätzfarbe 3 Minuten im Mather-Platt dämpfen, dann durch 50° warme Natronlauge (10 g 40° Bé. im Liter) durchziehen und waschen.

Thiogencyanin G derselben Farbwerke liefert im Schwefelnatriumbad gefärbt ohne Nachbehandlung ein lebhaftes Blau mit grünlichem Stich. Verwendung findet es für alle Zwecke der Baumwollfärberei. Mit seiner bemerkenswerten Chlorechtheit steht es mit der des Indigo auf gleicher Stufe. Man löst den Farbstoff mit Schwefelnatrium zusammen in kochendem Wasser, gibt die Lösung in das mit Salz und Soda besetzte Färbebad und färbt 1 Stunde lang nahe der Siedetemperatur. Nach dem Färben wird sogleich abgequetscht, gewunden oder geschleudert und gespült. Eine Entwickelung der Thiogencyaninfärbungen vor dem Spülen durch Verhängen, Liegenlassen oder Dämpfen ist nicht notwendig. — Das Färben von loser Baumwolle, Vorgespinsten, Garn, Kops, Kreuzspulen und Ketten kann sowohl auf Apparaten mit Aufstecksystem als auch in solchen mit Packsystem erfolgen. Beim Färben von loser Baumwolle auf der Barke kann über oder unter der Flotte gearbeitet werden. Nach dem Abwinden bringt man das Garn sogleich stockweise in das erste Spülbad, zieht einmal um, legt unter Flotte und spült fertig, wenn die Partie aus dem Färbebade heraus ist. Die Garnfärbungen fallen bei einiger Vorsicht sehr gleichmäßig aus. Stückware wird im Jigger oder ununterbrochen auf der Rollenkufe gefärbt oder durch Klotzen am Foulard; nach letzterer Färbeweise werden rötere Töne erhalten. Bei jeder Färbeart ist zum Gelingen ein gleichmäßiges gutes Ausquetschen beim Auslaufen aus dem Färbebad unbedingtes Erfordernis.

Klotzvorschrift:

50 g Thiogencyanin G.,
100 „ Schwefelnatrium krist.,
20 „ Soda calc.,
75 „ Glaubersalz krist.,
10 „ Glycerin,
30 „ Dextrin

im Liter Flotte.

Für den Ätzdruck wird die nach dem Färben gespülte und abgetrocknete Ware nach dem Aufdruck des Ätzweiß gut, aber nicht zu scharf, getrocknet und hierauf sofort etwa 5 Minuten im Mather-Platt bei 100° gedämpft. Nach dem Dämpfen wird durch ein 50 bis 60° warmes Bad von 5 cc Natronlauge 40° Bé. im Liter geführt und hierauf gewaschen.

Ätzweiß I.

225 g Britishgum,
575 „ chlorsaure Tonerde, 25° Bé. am Wasserbade erwärmen und
150 „ chlorsaures Natron, gepulvert, zugeben.

Nach erfolgtem Abkühlen:

50 „ rotes Blutlaugensalz

1 k

Chlorsaure Tonerde.

I. { 200 g Aluminiumsulfat, heiß lösen,
130 cc Wasser.
II. { 300 g Baryumchlorat,
350 cc Wasser.

I und II zusammengießen, abkühlen, abnutschen und mit Wasser auf 25° Bé. einstellen.

Thiogenblau R und RR eignen sich wegen ihrer Echtheit und guten Löslichkeit zum Färben pflanzlicher Fasern in jedem Verarbeitungszustand und besonders für die Apparatenfärberei, ferner für die Stückfärberei, da sie sich ununterbrochen färben und durch eine Luftpassage entwickeln lassen. Hellere Töne lassen sich auch nach dem Klotzverfahren herstellen; beachtenswert ist die gute Ätzbarkeit und die für die Buntweberei wichtige Schlichtebeständigkeit der Garnfärbungen. Man löst die Farbstoffe mit Schwefelnatrium zusammen in kochendem Wasser und gibt die Lösung in das mit Soda und Salz bez. Glykose besetzte Färbebad. Man färbt 1 Stunde bei 70 bis 80°. Dann wird das Färbegut von der überschüssigen Flottenmenge durch Schleudern, Abquetschen, Abwinden oder Absaugen befreit und sodann je nach der Warengattung durch Liegenlassen oder Verlüften entwickelt. Wenn sogleich nach dem Färben gespült wird, erzielt man zwar ebenso echte, aber grünlichere und etwas mattere Färbungen. — Loses Material kann im Apparat oder in Holz- oder Eisenkufen gefärbt werden, Kops und Kreuzspulen auf den Apparaten mit Aufstecksystem oder auch auf denen mit Packsystem, wenn Vorrichtungen zum Ausschleudern der Flotte vor dem Spülen vorhanden sind. — Garn färbt man am besten auf der Barke

und unter der Flotte. Zur Erzielung guter Gleichmäßigkeit ist der Salzzusatz mäßig zu nehmen oder von vornherein ganz zu unterlassen; in letzterem Falle ist sodann der erste Ansatz entsprechend farbkräftiger zu halten. Nach beendetem Färben wird abgequetscht, gleichmäßig gewunden und egalisiert und nach halbstündigem Verhängen gründlich gespült und geseift. — Beim Färben von Stückware bedient man sich da, wo es sich um große Produktion handelt, einer Rollenkufe mit angebauter Verlüftungsanlage, deren Laufbahn etwa 20 m beträgt, an welche sich sogleich die Spülmaschine anschließen läßt. Ferner ist noch ein Behälter zum Ansatz der Zulaufflotte vorzusehen. — Bei einem Flotteninhalt der Färbekufe von 15 hl ergibt sich eine Leistungsfähigkeit von etwa 600 m gefärbtes Gewebe in der Stunde. Für kleineren Bedarf in blauer Stückware empfiehlt sich das Färben im Jigger, welcher wie bei obiger Maschine mit Verluftungsanlage verbunden wird. Man gibt dann 2 bis 4 Durchzüge, wobei zur Erzielung reiner Leisten nach jedem Durchlauf abgequetscht und verlüftet werden muß.

Ätzen mit Hydrosulfit NF konz. auf Azofarben. Für die Herstellung de Reserven kommen nichtflüchtige organische Säuren, z. B. Citronensäure oder Weinsäure, außerdem Chlorate, Persulfate, Chromate, Mangansuperoxyd und oxydierend wirkende Metallsalze, z. B. Kupfersalze, Eisenoxydsalze, in Betracht. Bei Pararot empfiehlt sich die Anwendung von Citronensäure oder Weinsäure in Verbindung mit chlorsaurem Natron, da der Ton des Rots dadurch günstig beeinflußt wird. Bei Parabraun gelingt es auch mittels alkalischer Kupferlösung, die Ätze gut zu reservieren. Hierbei findet gleichzeitig eine bedeutende Steigerung der Farbtiefe des Brauns an den mit der kupferhaltigen Reserve bedruckten Stellen statt. Oxydable Chromfarbstoffe, z. B. Chromoglaucin, Philochromin, werden ebenfalls leicht durch die Citronensäure und chlorsaures Natron enthaltende Reserve abgeworfen. — Die Reservierung erfolgt am besten, wenn die Hydrosulfitätzen noch vor dem Trocknen der Reserven aufgebracht werden. Man druckt also die Reserve unter der Ätze in einer Druckoperation. Nach dem Druck wird gut getrocknet, hierauf 2 bis 3 Minuten im Mather-Platt bei 100 bis 101° gedämpft und die geätzte Ware dann in üblicher Weise fertiggestellt.

NF Weißreserve I
für Pararot und Parabraun:

840 g Gummiwasser,
60 „ krist. Citronensäure,
100 „ chlorsaures Natron
1 k

NF Weißreserve II
für Parabraun:

400 g gebrannte Stärkeverdickung 1:1,
200 „ Natronlauge 40° Bé. erwärmen, dann abkühlen und langsam einrühren,
400 „ alkalische Kupferlösung
1 k

Alkalische Kupferlösung:

1000 cc Kupferchloridlösung 40° Bé. werden mit
500 g Weinsäure und
400 cc Glycerin versetzt und unter Abkühlung portionenweise zugefügt
1200 „ Natronlauge 40° Bé.

NF Gelbreserve
für Thioflavin und Auraminätze:

500 g Gummiwasser,
100 „ Citronensäure,
200 „ Natronbrechweinstein,
200 „ chlorsaures Natron
———
1 k

NF Blaureserve
für Chromoglaucin, Philochromin u. a.:

600 g Gummiwasser,
200 „ Citronensäure,
200 „ chlorsaures Natron.

Ätzgelb NF:

20 g Auramin konz.,
30 „ Glycerin,
10 „ Acetin,
165 cc heißes Wasser werden vermischt mit
400 g Verdickung für Buntätzen, erwärmen bis gelöst, dann zugeben
60 „ Carbolsäure,
80 „ wässerige Tanninlösung 1 : 1, wenn kalt einrühren die Lösung von
170 „ Hydrosulfit NF konz.,
60 cc Wasser,
5 „ Formaldehyd 40° Bé.
———
1 k

An Stelle von Auramin konz. kann auch die gleiche Menge Thioflavin T genommen werden.

Ätzweiß NF:

600 g Gummiwasser,
150 „ Hydrosulfit NF konz.,
250 cc Wasser
———
1 k

Ätzblau VM:

50 g Chromoglaucin VM, Teig,
450 „ Tragant 60:1000,
50 „ grünes Chromacetat 20° Bé.,
450 „ Hydrosulfitlösung
———
1 k

Hydrosulfitlösung:

225 g Hydrosulfit NF konz.,
650 cc Wasser, am Wasserbad lösen, abkühlen und langsam zugeben
5 g Formaldehyd 40 Proz.,
20 „ Essigsäure 50 Proz.,
100 cc Wasser
———
1 k

Verdickung für Buntätzen:

1500 g Weizenstärke,
5500 cc Wasser, } kochen
3000 g Tragant 60 : 1000
10 k

Indigo MLB/T in Pulver und Indigo MLB/T in Teig 20 Proz. derselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning ist dem Indigo nahe verwandt und als wahrer Küpenfarbstoff nur in Form seiner Leukoverbindung auf der Faser fixierbar. Von dem gewöhnlichen Indigo unterscheidet er sich durch ein leichteres Reduktionsvermögen, aber schwerere Zerstörbarkeit durch oxydierende Mittel, durch schwerere Löslichkeit seiner Leukoverbindung und leichtere Löslichkeit des Farbstoffs selbst. Auf der Faser liefert er wesentlich grünere und namentlich lebhaftere Farbtöne als Indigo und eignet sich in erster Linie für das Färben und Drucken pflanzlicher Textilstoffe. Der Farbstoff kann auf allen gebräuchlichen Küpenarten gefärbt werden und ist im Kattundruck sowohl nach dem Glukoseverfahren wie im Hydrosulfit NF fixierbar. — Das Färbeverfahren ist dasselbe wie bei gewöhnlichem Indigo. Der Farbstoff ist außer in der Zink-, Kalk- und Hydrosulfitküpe auch in der Eisenvitriol- und Gärungsküpe löslich.

Zink-Kalk-Küpe:

5 k Indigo MLB/T in Pulver bez.
25 „ „ „ „ Teig 20 Proz.,
3 „ Zinkstaub,
10 bis 12 „ Kalk.

Eisenvitriol-Küpe:

5 k Indigo MLB/T in Pulver bez.
25 „ „ „ „ Teig 20 Proz.,
20 „ Eisenvitriol,
25 „ Kalk.

Hydrosulfit-Küpe:

5 k Indigo MLB/T in Pulver bez.
25 „ „ „ „ Teig 20 Proz.,
15 *l* Natronlauge 40° Bé.,
35 bis 38 „ Hydrosulfit O.

Zink-Bisulfit-Natron-Küpe:

5 k Indigo MLB/T in Pulver bez.
25 „ „ „ „ Teig 20 Proz.,
} 12 *l* Natriumbisulfit 38/40° Bé.,
} 2 k 500 g Zinkstaub,
12 *l* Natronlauge 40° Bé.

Gärungsküpe (30 hl Inhalt):

3 k Indigo MLB/T in Pulver bez.
15 „ „ „ „ Teig 20 Proz.,
20 „ krist. Soda,
12 „ Kleie,
8 „ Krapp.

Wenn die Küpe anfängt zu gären, schärft man wie gewöhnlich mit Kalk aus.

Indigo MLB/G Pulver, MLB Teig 20proz. zu Eisenvitriolküpe. Es wird empfohlen, zunächst eine Stammküpe anzusetzen, da sich der Indigo in derselben besser und schneller reduziert. Man setzt die Stammküpe abends an und läßt über Nacht stehen, so daß sie am andern Morgen zum Färben verwendet werden kann.

Stammküpe:

5 k Indigo MLB/G pulv. oder
25 „ Indigo MLB 20 Proz. Teig,
20 „ Eisenvitriol,
25 „ Kalk.

Man löst den Eisenvitriol in heißem Wasser, gibt die Lösung dem gut angeteigten Indigo zu, rührt um, fügt den gelöschten Kalk und soviel Wasser hinzu, daß das Gemenge von Indigo, Kalk und Eisenvitriol ein dünner Brei wird. Die Temperatur der Stammküpe soll beim Ansetzen 45 bis 50° betragen. Man rührt gut um und läßt bis zur vollständigen Reduktion stehen. — Ehe man den Stammküpenansatz in die Färbeküpe gibt, muß man den im Wasser befindlichen Sauerstoff unschädlich machen. Man setzt deshalb der Färbeküpe für 10 hl Wasser 1 k Eisenvitriol und 2 k Kalk zu, welch letzterer vorher zu einer Milch angeteigt wurde, rührt gut um und läßt etwa 1 Stunde stehen; erst dann gibt man die Stammküpe bez. für hellere Färbungen einen Teil zu. Man rührt gut auf, läßt 2 bis 3 Stunden stehen und kann nun mit dem Färben beginnen. Die Küpenflüssigkeit soll nach dem Absetzen bräunlichgelb aussehen und beim Aufrühren dunkelblaue Adern zeigen. Auf der Oberfläche der Küpe bildet sich ein blauer Schaum, die Blume, den man vor dem Färben abschöpft und der Stammküpe zusetzt. Sieht die Küpe grünlich aus, so enthält sie noch unveränderten, nicht reduzierten Indigo, in welchem Fall man etwas Eisenvitriol zusetzen muß; hat die Küpe dagegen ein dunkles Aussehen, so ist sie nicht genügend alkalisch, und man muß mit Kalk aufbessern. Abends ist die Küpe stets gut aufzurühren und ihr nach Bedarf von der konzentrierten Küpe (Stammküpe) anzusetzen. — Die Zink-Kalk-Küpe hat den Vorteil, daß sie einen geringeren Bodenansatz hat; die Gefäße und die Arbeitsweise sind die gleichen. Der Ansatz ist folgender:

5 k Indigo MLB/G Pulver oder
25 „ Indigo MLB Teig 20 Proz.,
3 „ Zinkstaub,
10 „ Kalk.

Dem gut angeteigten Indigo wird zuerst der gelöschte Kalk, dann der mit 20 *l* Wasser von 50° angerührte Zinkstaub zugesetzt. Man läßt die Stammküpe, die beim Ansetzen 45° heiß sein soll, unter öfterem Umrühren 5 bis 6 Stunden stehen. — Bevor man diese Stammküpe in die Färbeküpe gibt, setzt man ihr auf 10 hl Wasser 300 g Zinkstaub und 1 k Kalk hinzu, um den im Wasser enthaltenen Sauerstoff unwirksam zu machen. Enthält die Küpe einen zu großen Überschuß an Zinkstaub, so entwickelt sie beständig Wasserstoff und treibt infolgedessen den

Bodensatz nach der Oberfläche, wodurch die Küpe trüb und schaumig wird. Läßt sich diese Erscheinung nicht durch gutes Aufrühren beseitigen, so muß der Küpe Indigo zugesetzt werden, um den sich entwickelnden Wasserstoff zu binden. Eine gut stehende Zinkstaubküpe sieht der Eisenvitriolküpe sehr ähnlich, ist klar und bernsteingelb, hat eine gute Blume und zeigt beim Aufrühren blaue Adern. — Die Hydrosulfitküpe enthält keinen Bodensatz; man wendet sie besonders zum Färben von Stücken auf der sog. Continueküpe, für mechanische Apparate zum Färben von loser Baumwolle, Kettengarnen und Kopsen u. s. w. an. Stammküpe:

5 k Indigo MLB/G Pulver oder
25 „ Indigo MLB Teig 20 Proz. werden mit
10 *l* warmem Wasser angeteigt und mit
15 „ Natronlauge 40° Bé. verrührt. Man erwärmt auf 50° und fügt
35 „ Hydrosulfit O (Farbw. Höchst) hinzu.

Man hält die Küpe auf 45 bis 50°. Man gibt in die etwa 20 hl fassende, zunächst nur mit Wasser beschickte Färbeküpe 2 *l* Hydrosulfit O (Farbw. Höchst), um den im Wasser befindlichen Sauerstoff unschädlich zu machen, läßt nach gutem Umrühren einige Stunden stehen und gibt die Stammküpe bez. einen Teil zu. Man rührt gut um, läßt abermals einige Stunden stehen und kann dann mit dem Färben beginnen. — Die Gärungsküpe bietet die Annehmlichkeit, gleichmäßigere Färbungen zu liefern und gibt der Baumwolle einen kräftigen Indigogeruch. Die Küpe wird mit oder ohne künstliche Erwärmung geführt; als Reduktionsmittel benutzt man die verschiedensten Stoffe, die größtenteils Zucker oder Stärke enthalten und in alkalischer Lösung leicht vergären. Solche Mittel sind Kleie, Mehl, Datteln, Rosinen, Sirup u. s. w. Ein gebräuchlicher Küpenansatz ist folgender:

25 k Indigo MLB Teig 20 Proz.,
12 „ Kleie,
12 „ calc. Soda,
8 „ Krapp.

Wenn Küpenbildung eintritt, wird mit Kalk- oder Sodalösung ausgeschärft, worauf man mit dem Färben beginnt.

Indigo MLB Küpe II 20proz. Für die Hydrosulfitküpe ist die Küpenführung eine ähnliche, wie beim Arbeiten mit Indigo MLB Teig 20proz., doch gestaltet sich das Arbeiten mit der Indigo MLB Küpe II 20proz. einfacher, da man lediglich die erforderlichen Mengen von Natronlauge und Hydrosulfit O (Farbw. Höchst) zuzusetzen hat. Für Dunkelblau und Mittelblau wählt man eine Stärke von 12 bis 15 g Indigo MLB Küpe II 20proz. für 1 *l*, für Hellblau führt man vorteilhaft eine schwächere Küpe mit 4 bis 5 g. Bei dieser Konzentration erzielt man auf den gewöhnlich 60 bis 80 hl fassenden Continueküpen mit 2 Doppelzügen die gebräuchlichen Dunkelblautöne. Für Mittelblau läßt man die Ware entsprechend rascher laufen, oder man gibt nur 1 oder 1½ Doppelzug. Hellblau erzielt man auf der schwächeren Küpe je nach

Tiefe der Nuance mit 1 bis 2 Doppelzügen. — Bei einem Küpeninhalt von etwa 80 hl schärft man mit 10 *l* Hydrosulfit O (Farbw. Höchst) vor und beschickt sodann die Färbeküpe mit

120 k Indigo MLB Küpe 20 Proz. (= 114 Liter), welche man vorher mit
60 *l* Natronlauge 36° Bé.,
150 „ Wasser 70° und
75 „ Hydrosulfit O (Farbw. Höchst) mischt.

Man läßt einige Minuten das Rührwerk gehen, überzeugt sich von dem richtigen Stand der Färbeküpe, die im durchfallenden Licht gelbolivgrün aussehen muß und kann dann sofort mit dem Färben beginnen. Um die Färbeküpe im richtigen Stand zu halten, wofür auch die Vergrünung Anhalt gibt, sind an jedem Arbeitstag noch 6 bis 8 *l* Hydrosulfit O (Farbw. Höchst) erforderlich, das man in 2 Portionen mittags und abends zugibt. Nach dem Färben genügt gründliches Spülen, bei Druckware hat man häufig eine Säurepassage 1° Bé. beizubehalten. Es empfiehlt sich das Arbeiten mit nasser, vorher gut ausgepreßter Ware. — Zur Gärungsküpe erwärmt man zunächst das Wasser auf 50° und setzt der 10 hl fassenden Küpe 8 k Kleie, 2 k Mehl, 2 k calc. Soda zu. Nach 8 bis 10 Stunden ist eine leichte Gärung eingetreten, man gibt nun 8 k Indigo MLB Küpe II 20proz. zu, schärft mit Kalk oder Soda aus, rührt um, läßt 1 bis 1½ Stunden stehen, bis sich die Küpe gesetzt hat und kann mit dem Färben beginnen. Zum Weiterfärben und Speisen der Küpe kann man täglich 2mal Indigo ansetzen. Mit Ausnahme der Zeit, welche für das Absitzen der Küpe nötig ist, kann den ganzen Tag ununterbrochen gefärbt werden. Damit der Indigo, der sich während des Färbens oxydiert, wieder gelöst wird, setzt man der Küpe etwa die Hälfte der Reduktionsmittel zu, die für den gewöhnlichen Indigo erforderlich sind.

Mit Indigo MLB/R und MLB/RR erhält man die besten Resultate auf der Hydrosulfitküpe: Zur Stammküpe werden

5 k Indigo MLB/R oder MLB/RR Pulver oder
25 „ Indigo MLB/R Teig 20 Proz. oder Indigo MLB/RR Teig 20 Proz. mit 40 bez.
20 *l* Wasser eingeteigt, dann setzt man
15 „ Natronlauge 40° Bé. hinzu, rührt gut um und erwärmt auf 50°, hierauf fügt man
35 „ Hydrosulfit O (Farbw. Höchst)

hinzu und erhält auf der Temperatur von 45 bis 50° bis zur vollendeten Reduktion, event. gibt man noch 4 bis 5 *l* Hydrosulfit O (Farbw. Höchst) hinzu. — Zur Färbeküpe schärft man die etwa 20 hl Wasser fassende Küpe mit 2 *l* Hydrosulfit O an und läßt einige Stunden stehen, dann gibt man die Stammküpe oder einen Teil hinzu, rührt gut um, läßt wiederum einige Stunden stehen, worauf man mit dem Färben beginnen kann. — Bei der Zink-Bisulfit-Natronküpe wird das Hydrosulfit in Gegenwart des Indigo gebildet und kann sofort beim Entstehen den Indigo reduzieren; das gebildete Indigoweiß wird dann durch den

Zusatz von Natronlauge oder Kalk zur Lösung gebracht. Zur Stammküpe:

5	k	Indigo MLB/R oder MLB/RR, Pulver,
25	„	Indigo MLB/R Teig 20 Proz. oder MLB/RR Teig 20 Proz. werden mit 40 bez.
20	*l*	Wasser angeteigt, dann setzt man
12,5	„	Natriumbisulfit 38/40° Bé. hinzu, rührt gut um und fügt
2	k	500 g Zinkstaub, der rasch mit warmem Wasser angeteigt wird, hinzu.

Man rührt noch $^1/_2$ Stunde und läßt etwa $^1/_2$ Stunde stehen. Jetzt gibt man unter fortwährendem Rühren 12,5 *l* Natronlauge 40° Bé. hinzu und füllt mit Wasser auf etwa 150 *l* auf. Die angegebene Menge Natronlauge kann auch durch 8 k Kalk, der mit Wasser vorher gut gelöscht werden muß, ersetzt werden. Die Stammküpe soll beim Ansetzen eine Temperatur von 45 bis 50° haben. Die Reduktion ist beendet, sobald die Stammküpe eine goldgelbe Farbe angenommen hat. — Zur Färbeküpe füllt man eine etwa 20 hl fassende Küpe zunächst mit Wasser und gibt demselben folgende Mischung von Zinkstaub und Bisulfit zu:

500	cc	Natriumbisulfit 38/40° Bé. werden mit
1500	„	kaltem Wasser gemischt, dann fügt man
50	g	Zinkstaub

hinzu, rührt 10 Minuten und läßt noch etwa 20 Minuten stehen, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Nachdem diese Mischung der Färbeküpe zugesetzt ist, rührt man gut durch und fügt noch 200 cc Natronlauge 40° Bé. bez. 130 g Kalk hinzu, rührt nochmals um und läßt $^1/_2$ bis 1 Stunde stehen. Nun gibt man die Stammküpe oder einen Teil in die Färbeküpe, rührt durch, läßt etwa 1 Stunde absitzen und kann mit dem Färben beginnen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. Katigen-Violett B läßt sich allein oder auch als Nuancierungsfarbstoff zum Färben sämtlicher Baumwollmaterialien vorzüglich verwenden. Man setzt die Soda dem Färbebade zu, kocht auf, schäumt ab, fügt den vorher mit Schwefelnatrium gut gelösten Farbstoff zu, kocht nochmals auf und gibt das Kochsalz oder Glaubersalz nach. Hierauf wird in die kochendheiße Flotte eingegangen und ohne weitere Erwärmung 1 Stunde gefärbt. Nachbehandlung mit Metallsalzen ist im allgemeinen nicht erforderlich und findet nur dann statt, wenn an Kochechtheit hohe Anforderungen gestellt werden. Man behandelt je nach Tiefe der Färbung auf frischem Bade mit

1	bis	3	Proz.	Chromkali,
1	„	3	„	Kupfervitriol,
2	„	5	„	Essigsäure

$^1/_2$ Stunde kochendheiß.

Katigen-Indigo G extra eignet sich zum Färben von loser Baumwolle und Garnen für Buntwebeartikel, wie Bettzeuge, Blusen-,

Hemden- und Schürzenstoffe u. s. w.; ferner auch für das Färben von Kopsen und Kreuzspulen auf Apparaten. Infolge seiner vorzüglichen Licht- und Waschechtheit ist er auch zum Färben stückfarbiger Arbeiterstoffe, sowie von Leinen und Halbleinen vortrefflich geeignet. Je nach Härte des Wassers und Tiefe des Tones werden 2 bis 8 Proz. Soda calc. und 10 bis 60 Proz. Glaubersalz krist. (5 bis 30 Proz. Kochsalz) und soviel Glykose (Traubenzucker) wie Farbstoff verwendet. Der Farbstoff wird mit der doppelten Menge krist. Schwefelnatriums aufgekocht und dem mit Soda versetzten Bade zugesetzt. Hierauf gibt man Glykose und Glaubersalz nach. Man färbt am besten bei 50 bis 60° unter der Flotte. Bei Garnen windet man dann gut ab, egalisiert am Pfahl, läßt $^1/_2$ bis 1 Stunde hängen und spült. Wenn sofort nach dem Färben gespült wird, fällt die Nuance etwas heller und grüner aus. Lose Baumwolle wirft man nach dem Färben auf einen Haufen und läßt oxydieren. Bei Kopsen oder Kreuzspulen wird nach dem Färben mittels Saug- oder Druckluft oxydiert. — Beim Färben von Stückware setzt man das Glaubersalz auf mehrere Enden zu. Es empfiehlt sich, Jigger zu benutzen, bei denen die Walzen, welche die Ware tragen, halb in der Flotte laufen, und die Stücke nach dem Färben mittels zweier Quetschwalzen gleichmäßig von der überschüssigen Flotte befreit werden können. Hierauf oxydiert man unter Anwendung der bekannten Oxydations-Vorrichtung für Stückware.

Thiazolgelb GL eignet sich besonders in hellen Ausfärbungen zur Erzielung reinster Gelbtöne auf Baumwollgarn und Stückware, sowie zum Tönen der übrigen Benzidinfarbstoffe, vorzugsweise wenn es sich um die Herstellung zarter, lebhafter Grün handelt. Ferner bewährt sich Thiazolgelb GL vorzüglich zum Färben von Halbwollwaren, da es bei richtiger Regelung der Flottentemperatur Baumwolle und Wolle gleichmäßig anfärbt. Es läßt sich auch zum Färben von Halbseide gut verwenden; die Seide bleibt im Glaubersalz-Seifenbade etwas heller. Man setzt je nach Tiefe der Färbung 1 bis 2 Proz Soda calc. und 15 bis 40 Proz. Glaubersalz krist. (7,5 bis 20 Proz. calc.) zu, geht bei Kochtemperatur ein, stellt den Dampf ab und färbt 1 Stunde. Halbwolle färbt man je nach Tiefe der Nuance unter Zusatz von 10 bis 20 Proz. Glaubersalz krist. Halbseide färbt man helle Töne unter Zusatz von 10 Proz. Seife, 0,25 Proz. bis 0,5 Proz. Soda calc. und 10 Proz. Glaubersalz krist., dunkle mit 10 Proz. Seife, 0,5 Proz. bis 1 Proz. Soda calc. und 30 Proz. Glaubersalz krist. bei ungefähr 90°. Bei weichem Wasser ist ein Zusatz von Soda nicht erforderlich.

Säure-Anthracenbraun V und VI empfehlen dieselben Farbenfabriken zum Färben von walkechten Braun auf loser Wolle, Kammzug und Garn. Ferner eignen sich die Farbstoffe zum Färben von Herrenstoffen, da sie gut egalisieren und bezüglich der Schweißechtheit und der übrigen Echtheitseigenschaften hohen Anforderungen genügen. Säure-Anthracenbraun V eignet sich unter Zusatz von Chromkali-Vegetalin bez. Milchsäure oder von essigsaurem Chrom gut zum Vigoureux-

druck, da es ein schönes, sattes Braun von guten Echtheitseigenschaften liefert. Man geht unter Zusatz von 3 Proz. Essigsäure und 10 Proz. Glaubersalz krist. bei 60° ein, treibt langsam zum Kochen, kocht 1/2 Stunde und setzt hierauf nochmals Essigsäure oder 1 bis 2 Proz. Schwefelsäure oder 2 bis 4 Proz. Weinsteinpräparat nach. Nachdem das Bad ausgezogen ist, wird mit Chromkali (gewöhnlich der Hälfte der angewandten Farbstoffmengen) 30 bis 40 Minuten kochend nachbehandelt.

Säure-Anthracenbraun RH extra besitzt dieselben guten Färbe- und Echtheitseigenschaften wie das ältere Säure-Anthracenbraun R, von dem es sich durch erheblich größere Konzentration auszeichnet. Es gibt, nach der Ein- oder Zweibadmethode gefärbt, Färbungen von guter Walk- und Lichtechtheit; bemerkenswert ist, daß es auf vorchromiertem Material wesentlich dunklere Färbungen liefert, die durch eine kurze Nachbehandlung mit Chromkali hervorragende Walkechtheit neben weißer Wolle und Baumwolle erlangen. Der Farbstoff eignet sich zum Färben von walkechten Braun auf loser Wolle, Kammzug und Garn, sowie für Herrenstoffe, an die bezüglich Licht- und Schweißechtheit höhere Anforderungen gestellt werden. Derselbe eignet sich gut für Vigoureuxdruck mit essigsaurem Chrom oder Fluorchrom. Gegenüber den älteren Marken besitzt die neue den Vorzug, beim Dämpfen das Weiß rein zu lassen. — Zur Einbadmethode geht man unter Zusatz von 3 Proz. Essigsäure und 10 Proz. Glaubersalz krist. bei 60° ein, treibt langsam zum Kochen, kocht 1/2 Stunde und setzt hierauf nochmals Essigsäure oder 1 bis 2 Proz. Schwefelsäure nach. Nachdem das Bad ausgezogen ist, wird mit Chromkali (gewöhnlich mit der Hälfte der angewandten Farbstoffmengen) 30 bis 40 Minuten kochend nachbehandelt. — Zur Zweibadmethode beizt man wie üblich mit Chromkali und Weinstein oder anderen Hilfsbeizen und färbt unter Zusatz von 2 bis 5 Proz. Essigsäure aus. — Für schwere Walkartikel empfiehlt sich eine Nachbehandlung mit 0,25 bis 0,5 Proz. Chromkali während 20 bis 30 Minuten.

Alizarin-Emeraldol G empfehlen dieselben Farbenfabriken zum Färben von Kammzug und Garnen für Wasch- und leichte Walkartikel, hauptsächlich aber als Kombinationsfarbstoff für stückfarbige Damenkleiderstoffe, an die betreffs Lichtechtheit höhere Anforderungen gestellt werden. Alizarin-Emeraldol ist, allein oder in Kombination mit anderen Farbstoffen sauer aufgedruckt, auch für Wollgewebe bez. Vigoureuxdruck (Damenkonfektion) brauchbar. Man färbt unter Zusatz von 10 bis 15 Proz. Glaubersalz krist. und 3 Proz. Essigsäure an und gibt später 2 Proz. Schwefelsäure nach. — Für Nachbehandlung mit Chromsalzen ist der Farbstoff weniger geeignet, da seine Nuance stark verändert wird.

Diazobrillantscharlach 2 BL extra konz. zeichnet sich gegenüber den älteren Marken durch seine wesentlich bessere Ätzbarkeit aus. Aus diesem Grunde ist es besonders als Nuancierungsfarbstoff z. B. für waschechte Bordeaux-Töne, die geätzt werden sollen, brauchbar.

Man schüttet den Farbstoff nach und nach in die kochende Flotte. Loses Material, Baumwollgarn und Baumwollstückware färbt man unter Zusatz von 1 bis 2 Proz. Soda calc. und 10 Proz. Glaubersalz krist. $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden kochend heiß und läßt hierauf etwa $^1/_2$ Stunde ohne Dampf nachziehen. Dann wird gründlich gespült und auf kaltem Bade mit 2,5 Proz. Nitrit, 7,5 Proz. Salzsäure $^1/_2$ Stunde diazotiert, gespült und wieder auf kaltem Bade mit 1,5 Proz. Entwickler A $^1/_2$ Stunde entwickelt. — Halbwollene Effektstoffe färbt man unter obigen Bedingungen, jedoch nur bei 70 bis 80°. Wenn die Wolle auf Marineblau oder Grün überfärbt werden soll, so erhöht man eventuell den Sodazusatz etwas und färbt nur bei 40 bis 50°.

Sulfon-Orange G eignet sich, allein oder auch mit Sulfon-Gelb 5G und R und Säure-Anthracenrot G und 3B gemischt, zum Färben von loser Wolle, Kammzug und Garn für Effektfäden, Decken, Flanelle, Moltons, Damenstoffe u. dgl. Der Farbstoff kann ferner zum Färben von Wollseide vorzüglich Verwendung finden, da es beide Fasern gleichmäßig deckt. Für Halbwolle hat Sulfon-Orange G als Nuancierungsfarbstoff großen Wert, da es in neutralem Glaubersalzbade sehr gut auf die Wolle zieht. Der Farbstoff eignet sich zum direkten Druck auf Wollgewebe. Kammzug, Seide und Wollseide. Seine Färbungen sind mit Hydrosulfiten oder Zinkstaub schön weiß ätzbar; Zinnsalz ätzt gelb. — Wolle färbt man unter Zusatz von 10 bis 15 Proz. Glaubersalz krist. und 2 Proz. Essigsäure, geht bei ungefähr 60° ein, treibt langsam zum Kochen, kocht $^1/_2$ Stunde und setzt u. U. zum Ausziehen des Bades nochmals Essigsäure oder 2 bis 4 Proz. Weinsteinpräparat (oder 0,75 bis 1,5 Proz. Schwefelsäure) nach. Wollseide färbt man unter Zusatz von 10 bis 20 Proz. Glaubersalz krist. und 2 bis 4 Proz. Essigsäure bei 90 bis 95°.

Rhodulinorange wird auf tannierte Baumwolle gefärbt und gibt ziemlich lebhafte Orangetöne; durch Nachbehandlung mit Tannin und Brechweinstein erhält man gut waschechte Färbungen. Es eignet sich allein oder gemischt mit anderen basischen Farbstoffen zum Färben von Baumwollgarn und Stückware. Mit Tannin auf Baumwollstoff gedruckt gibt Rhodulinorange schöne Orangetöne. Außerdem läßt es sich sehr gut zum Buntätzen mit Rongalit und zum Illuminieren von Dampfanilinschwarz und zum Färben auf geätzter Tanninbeize verwenden. Man tanniert, je nach Tiefe der Nuance, während einiger Stunden mit 3 bis 6 Proz. Tannin und behandelt auf kaltem Bade mit 1,5 bis 3 Proz. Brechweinstein $^1/_2$ Stunde nach. Hierauf spült man und färbt unter Zusatz von 1 bis 2 Proz. Essigsäure aus. — Die Färbungen werden nochmals auf die Beizbäder, die mit der Hälfte der zuerst gebrauchten Tannin- und Brechweinstein-Mengen bestellt sind, zurückgenommen. Man behandelt im Tanninbade 1 bis $1^1/_2$ Stunde, im Brechweinsteinbade 10 bis 15 Minuten.

Die Diamantschwarz-Marken derselben Farbenfabriken besitzen den Vorzug einer vortrefflichen Pottingechtheit, die durch den beigefügten Buchstaben P zum Ausdruck gebracht wird. Unter

Potten versteht man das Brühen von Stückwaren in heißem Wasser. Durch diesen Prozeß nehmen die Stoffe einen hohen Glanz an, ferner ziehen sich die Wollfasern zusammen, die Ware schrumpft ein und erhält den Vorzug, beim späteren Tragen der Kleidungsstücke, beim Waschen u. s. w. nicht mehr einzulaufen. Diese Eigenschaften trugen viel dazu bei, das Potten oder Brühen auf möglichst viele Warengattungen auszudehnen. Leider gibt es aber nur sehr wenige Farbstoffe, die während dieser Behandlung den Ton ihrer Färbungen beibehalten und, was die Hauptsache ist, nicht in andere Farben oder Weiß ausbluten. Zu den sehr wenigen Farbstoffen, die sich für das Pottingverfahren in der Praxis gut bewährt haben, gehören die Diamantschwarz P-Marken. — Eine andere hervorragende Eigenschaft der Diamantschwarz ist die vorzügliche Löslichkeit. Sie kommt ganz besonders beim Färben von Kammzug oder auch loser Wolle und Garnen auf Apparaten zur Geltung. Die Apparatenfärberei hat sich infolge ihrer Einfachheit, verbunden mit größter Schonung des Materials, immer mehr eingebürgert. — Bekanntlich wirkt das fest in die Apparate eingelegte Material für schwer lösliche Farbstoffe wie ein Filter; die unlöslichen Farbstoffteilchen setzen sich am Material fest und verstopfen dieses, so daß die Pumpe schließlich nur stoßweise die Flotte durch das Material treiben kann. Dadurch müssen ungleichmäßige und abreibende Färbungen entstehen. Diese ungünstigen Erscheinungen können beim Arbeiten mit den Diamantschwarz P-Marken nicht eintreten. — Das Färbeverfahren gestaltet sich sehr einfach und ist für Kammzug, lose Wolle und Garn (auf Kufen oder Apparaten), sowie für Stückware ziemlich gleich. Man setzt das Bad mit 2,5 Proz. Essigsäure an, geht nahe bei Kochtemperatur ein, treibt langsam zum Kochen und kocht 15 bis 20 Minuten; dann gibt man 2,5 Proz. Schwefelsäure zu, kocht weitere 15 bis 20 Minuten und läßt hierauf $^1/_2$ Stunde ohne Dampf nachziehen. Durch das Nachziehen ohne Dampf wird die Flotte besser ausgezogen; gleichzeitig sinkt die Temperatur, so daß ein besonderes Abschrecken bei dem nun folgenden Nachchromieren wegfällt. Durch Zugabe von mehr Säure oder durch längeres Kochen wird die Flotte weniger ausgezogen als nach obiger Vorschrift. Ferner wird bemerkt, daß zu viel Säure insofern schädlich wirken kann, weil das zum Fixieren des Farbstoffs nötige Chromkali allzuschnell aufgebraucht wird und folglich bei loser Wolle die Ursache rotspitziger Färbungen werden kann. Sollte letzterer Übelstand infolge starker Säurezusätze eintreten, so korrigiert man die Färbung durch nochmaligen Nachsatz von Chromkali; die rötlich-blauen Spitzen werden dann in Schwarz übergeführt. — Die Nachbehandlung mit Chromkali geschieht in der üblichen Weise während 35 bis 40 Minuten kochend. Der Chromkalizusatz richtet sich nach der Tiefe der Färbung; das Verhältnis ist ungefähr folgendes:

2 bis 5 Proz. Farbstoff	1 bis 1,5 Proz. Chromkali
5,5 „ 7,5 „ „	1,75 „ 2,25 „ „
8 „ 10 „ „	2,5 „ 2,75 „ „

Kleine Schwankungen in obigen Angaben sind je nach Qualität und Verwendung der gefärbten Materialien erlaubt, z. B. wenn die Diamantschwarz auf Hellgrau (unter 1 Proz. Farbstoff) für Überfärbungszwecke hergestellt werden, so empfiehlt es sich, die Nachbehandlung mit der gleichen oder annähernd gleichen Menge Chromkali vorzunehmen. Bei der Marke P2B kann man aber im allgemeinen weniger Chromkali anwenden als oben angegeben. Erwähnt sei, daß ein gutes Fixieren mittels Chromkali besonders für schwere Walkartikel und dort, wo das Brühen in heißem Wasser vorgenommen wird, erforderlich ist. Beim Färben auf Kupfer empfiehlt sich ein Zusatz von Rhodanammonium (ungefähr $^1/_4$ g auf 1 *l* Flotte). — Das Egalisierungs- und Durchfärbevermögen ist vortrefflich. Diesen guten Eigenschaften sowie der vorzüglichen Löslichkeit verdanken die Diamantschwarz P-Marken ihre leichte Einführung in die Kammzug- und Stückfärberei. Bei letzterer wird öfters, wenn es sich um dichtgewebte Herrenstoffe handelt, außer der angegebenen Säure noch 10 Proz. Glaubersalz zugesetzt. In Bezug auf Alkali-, Wasch- und Walkechtheit sind die Diamantschwarz P-Marken vorzüglich. Sie halten, ohne in ihrem Ton zurück zu gehen, die schwerste Tuchwalke aus und bluten weiße Wolle, Baumwolle (unmercerisiert oder mercerisiert) und Seide nicht an. Infolge dieses günstigen Verhaltens werden sie auch in der Militärtuchfabrikation, sowie für Melangen und Herrenstoffe mit Effekten viel verwendet. Auch in der Dekatur-, Säure- und Carbonisierechtheit entsprechen die Diamantschwarz P-Marken den höchsten Anforderungen. In Überfärbeechtheit zeichnen sich besonders die Marken PV und P2B aus. — Unter Überfärbeechtheit versteht man bekanntlich, daß Farben, die in loser Wolle oder Garn gefärbt, dann mit rohweißem Material verwebt und hierauf im Stück ausgefärbt werden, beim Aus- bez. Überfärben nicht auslaufen und daher die zweite, überfärbte Nuance in keiner Weise ungünstig beeinträchtigen. — Es sind nur wenige schwarze Farbstoffe vorhanden, die eben so gut wie die Diamantschwarz PV und P2B das Überfärben nach den verschiedenen Methoden aushalten. Man kann sie neutral, schwach und scharf sauer, alkalisch, auf Chrombeize oder auch nach dem Nachchromierungsverfahren überfärben. — Die Schwefelechtheit sämtlicher drei Marken ist sehr gut. Sie kommt hauptsächlich für Buntwebeartikel oder auch dort in Betracht, wo weiße Waren mit schwarzen Leisten im Stück geschwefelt werden. Besonders die Marken PV und P2B bewähren sich am besten und zwar nicht nur neben weißer Wolle, sondern auch neben weißer Baumwolle und Seide. — Seit einiger Zeit wird besonders von Herrenstoffen hohe Schweißechtheit verlangt, welcher Eigenschaft diese neuen Diamantschwarz vorzüglich genügen, ein Umstand, der den Farbstoffen auch ausgedehnte Verwendung in der Strickgarnbranche gesichert hat. Auf die Reibechtheit wird hauptsächlich in der Garn- und Stückfärberei gesehen. Hierzu sind die Diamantschwarz-Färbungen, wenn sie gut chromiert und Stücke auf der Waschmaschine mit Erde ausgewaschen werden, ausgezeichnet. In Lichtechtheit, auf die bei allen besseren

Stoffen größter Wert gelegt werden muß, stehen die Diamantschwarz P-Marken an erster Stelle. Die Färbungen der Marke P2B sind besonders hervorragend.

Benzokupferblau 2 B gibt, in gewöhnlicher Weise mit Glaubersalz und Soda gefärbt, wesentlich klarere Blau als das bekannte Benzokupferblau B. Die direkten Färbungen unterscheiden sich in Echtheitseigenschaften nicht von den übrigen Blau, dagegen zeigen die mit Metallsalzen nachbehandelten ganz erheblich verbesserte Wasch- und Lichtechtheit. — Eine Nachbehandlung mit Kupfervitriol erhöht außer der Lichtechtheit auch die Waschechtheit; behandelt man mit Kupfervitriol und Chromkali nach, so nimmt die Waschechtheit noch mehr zu. — Bemerkenswert ist, daß die Färbungen durch eine Nachbehandlung mit Metallsalzen wenig verändert werden. Der Farbstoff kann als Selbstfarbe, sowie auch zum Tönen von Benzidin- oder Benzochromfarben verwendet werden. Die mit Metallsalzen nachbehandelten Färbungen kommen für waschechtere Garne (mercerisierte Garne, für Buntweberei, Arbeiterbukskin u. dgl.), sowie für Stückware (Satin, englisches Leder u. dgl.) in Betracht. Außer für Baumwolle eignet sich Benzokupferblau 2 B auch für Halbwolle. Man färbt wie für Benzidinfarben üblich unter Zusatz von

20 bis 40 Proz. Glaubersalz krist.,
1 „ 2 „ Soda calc.

Zur Nachbehandlung mit Kupfervitriol setzt man dem Bade

1 bis 3 Proz. Kupfervitriol,
0,5 „ 1 „ Essigsäure

zu und behandelt bei 50 bis 60° 15 bis 20 Minuten.

Zur Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Chromkali setzt man dem Bade 2 bis 3 Proz. Kupfervitriol und 2 bis 3 Proz. Chromkali und soviel Essigsäure zu, bis die Trübung verschwunden ist und behandelt die Färbung kochend 20 bis 30 Minuten. — Nachbehandlungen werden auf frischen Bädern vorgenommen; die Färbungen müssen vorher gut gespült werden.

Kunstseide färbt man nach Angabe der Elberfelder Farbenfabriken auf ziemlich langen Flotten. Dementsprechend wird ein Flottenverhältnis von 1:40 bis 50 innegehalten. Die Färbetemperatur soll bei Glanzstoff im allgemeinen 60 bis 65°, bei Chardonnet-Seide 45 bis 50° nicht überschreiten; ausnahmsweise kann sie bei ersterer auch auf 80° erhöht werden (s. u.). Die Färbedauer beträgt in der Regel ½ bis 1 Stunde. Glanzstoff und Chardonnet-Seide werden z. B. folgendermaßen gefärbt: Man setzt dem Bade, je nach Tiefe der Nuance, 5 bis 15 Proz. Glaubersalz krist. zu, geht bei 30° ein und erwärmt bis auf die vorgeschriebene Temperatur. Bei Benzoechtscharlach wird, des besseren Ausziehens wegen, die Temperatur des Bades zweckmäßig auf 80° gesteigert. Für helle Modefarben ist es ratsam, zunächst ohne Glaubersalz einzugehen und das Salz nach einiger Zeit zuzugeben. Ein Zusatz von Soda fördert das Ausziehen der Farbstoffe und das Egalisieren. Eine

Zugabe von 2 bis 4 Proz. Monopolseife beeinflußt ebenfalls den gleichmäßigen Ausfall der Färbungen günstig und gibt dem Material einen weichen Griff. — Für basische Farbstoffe wird Glanzstoff zunächst mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizt. Man geht auf ein 60° warmes Bad, dem man 2 bis 4 Proz. Tannin und zweckmäßig 0,5 bis 1 Proz. Salzsäure zugibt, zieht anfangs kurze Zeit um und legt dann 2 bis 3 Stunden unter zeitweiligem Umziehen ein. Zum Schlusse wird nochmals einigemal umgezogen, dann aufgeworfen, geschleudert und 20 bis 30 Minuten auf frischem kalten Bade mit 1 bis 2 Proz. Brechweinstein nachbehandelt. Das Ausfärben geschieht unter Zusatz von 3 bis 6 Proz. Essigsäure. Man geht bei gewöhnlicher Temperatur ein, gibt den Farbstoff auf mehreremal zu und erwärmt zum Schlusse bis etwa 50°. — Färbungen auf Chardonnet-Seide werden ohne Tanninbesitze hergestellt. Man färbt nur unter Zusatz von Essigsäure in gleicher Weise wie bei Glanzstoff angegeben. Durch Vorbeizen der Chardonnet-Seide werden aber wesentlich sattere Färbungen erhalten, die gegenüber den ungebeizten außerdem bessere Licht- und bedeutend erhöhte Wasser- und Reibechtheit besitzen. Diese Methode verdient überhaupt immer da den Vorzug, wo es sich um die Herstellung sehr satter Töne handelt.

Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. Färbungen mit substantiven Farbstoffen mit Zinnbuntätzen wurden unter Zusatz von Seife und Glaubersalz, bez. Soda und Glaubersalz oder letzterem allein in üblicher Weise hergestellt; für die Ätzfarben gelten folgende Vorschriften:

Ätzgelb:

30 g Acridingelb G, }
100 cc Essigsäure 7° Bé. } im Wasserbad lösen, zufügen
200 g Gummiwasser 1:1, bis zum Lösen des Farbstoffs weitererwärmen, kaltrühren und zusetzen
120 cc Tannin-Essigsäure 1:1,
400 g Stammätze,
25 „ krist. Zinnsalz,
60 cc Essigsäure 7° Bé.

Ätzrosa:

30 g Brillantrosa 5G, bereiten wie Ätzgelb.

Ätzrot:

30 g Safranin G extra,
30 „ Homophosphin G, bereiten wie Ätzgelb, nur
180 cc Tannin-Essigsäure 1:1 verwenden.

Ätzgrün:

12 g Brillantgrün krist.,
28 „ Acridingelb G, bereiten wie Ätzgelb, nur
160 cc Tannin-Essigsäure 1:1 verwenden.

Ätzoliv:

12 g Brillantgrün krist.,
12 „ Acridinorange NO,
36 „ Acridingelb G, bereiten wie Ätzgelb, nur
180 cc Tannin-Essigsäure 1:1 verwenden.

Stammätze:

250 g Ia. Weizenstärke,
50 cc kaltes Wasser,
125 „ Essigsäure 7° Bé.,
125 g gelbes Dextrin,
880 cc essigsaures Zinnoxydul 16° Bé.

Essigsaures Zinnoxydul 16° Bé.:

900 g Zinnsalz krist. werden in
800 cc Essigsäure 7° Bé. und
400 „ kochend heißem Wasser gelöst. } I.
900 g Bleizucker werden in
800 cc Essigsäure 7° Bé. und
1 *l* Wasser kochend heiß gelöst. } II.

I und II vereinigen und gut durchrühren, absitzen lassen und das Klare, das 16° Bé. zeigt, verwenden.

Tannin-Essigsäure 1:1:

500 g Ia. Tannin,
500 cc Essigsäure 7° Be.

Im Wasserbad lösen, kaltrühren und mit Essigsäure 7° Bé. auf ein Liter einstellen.

Dampfbraun G:

32 g Bismarckbraun O,
8 „ Methylenblau BD,
15 „ pulv. Weinsäure,
120 cc Essigsäure 7° Bé.,
80 „ kochendes Wasser,
im Wasserbade lösen und die Lösung in
600 g essigsaure Weizenstärkeverdickung einrühren, kaltrühren und zusetzen,
160 cc Tannin-Essigsäure 1 : 1 verrühren, passieren, drucken.

Essigsaure Weizenstärkeverdickung:

180 g Ia. Weizenstärke,
300 cc kaltes Wasser,
300 „ Essigsäure 7° Bé. verkochen und passieren.

Dunkelgrün:

65 g Weizenstärke,
250 cc kaltes Wasser,
20 „ gelbes Dextrin,
50 cc Essigsäure 7° Bé.,
100 g gekochter Tragantschleim (60 g im Liter),
10 „ Brillantgrün krist.,
5 „ Acridinorange NO,
10 „ Acridingelb G, gut verkochen, kalt rühren und zusetzen,
100 cc Tannin-Essigsäure 1 : 1,
50 „ Essigsäure 7° Bé., gut verrühren, passieren, drucken.

Die mit den Ätzfarben bedruckte Ware wird gut getrocknet, trocken 20 bis 25 Minuten bei 0,2 bis 0,3 Atm. gedämpft, breit im Rollständer

durch ein neues Brechweinsteinbad bei 55° geführt, das 10 g Brechweinstein, 20 g Glaubersalz im Liter Wasser enthält, gut gespült und getrocknet.

Pegubraun desselben Farbwerks gehört zu den direkt ziehenden Farbstoffen. Lose Baumwolle, Baumwollstrang und Stückwaren werden im neutralen Bade mit 5 bis 7 g Gewerbesalz im Liter Flotte für hellere, mit 8 bis 20 g für dunklere Töne, oder auch mit 1 bis 2 g calc. Soda und derselben Salzmenge wie zuvor 1 Stunde kochend gefärbt. Es kann in Mischung mit den meisten neutral sowie alkalischfärbenden substantiven Baumwollfarbstoffen gefärbt werden. — Leinen, Jute, Ramie und Kokosfasern werden ebenfalls unter Zusatz von 10 bis 15 g Gewerbesalz im Liter Flotte für dunkle Töne, für hellere entsprechend weniger, eine Stunde kochend gefärbt. Die Bäder ziehen klar aus. — Papier wird in der Masse durch Fällen des Farbstoffs mit Alaun oder schwefelsaurer Tonerde-Lösung gefärbt. Soll das Papier geleimt werden, so wird die erforderliche Menge Harzseife zugesetzt. — Druckvorschrift für Baumwolle.

25 g Pegubraun,
70 „ Stärke,
100 „ Tragantwasser, 75 g im Liter,
660 cc Wasser,
50 „ Essigsäure 8° Bé. werden gut verkocht und nach dem Erkalten
100 „ essigsaures Chromoxyd 13° Bé. zugesetzt.

Hiermit drucken, trocknen und 1 Stunde mit 1/4 Atm. Druck dämpfen, dann waschen und seifen. Die mit Pegubraun auf Baumwolle erzielten Färbungen widerstehen einer 40° warmen Seifenlösung. Nach dem Seifen wird gewaschen, getrocknet und falls notwendig, mit angeblauter schwacher Chlorkalklösung trocken gechlort. — Wolle und Wollfilze färbt man unter Zusatz von 20 Proz. Glaubersalz zuerst 1/2 bis 3/4 Stunde kochend, setzt dann noch 0,5 bis 1 Proz. Weinsteinpräparat auf mehrere Male zu und kocht noch etwa 20 Minuten. Dunkle Töne egalisieren leicht, bei helleren muß möglichst wenig Weinsteinpräparat verwendet werden. — Oder man färbt unter Zusatz von 5 bis 10 cc essigsaurem Ammoniak 10° Bé. im Liter Flotte 1 Stunde kochend. Die Bäder ziehen sogar bei dunklen Tönen noch fast klar aus, besonders wenn für 1 *l* Flotte noch 5 g Glaubersalz zugesetzt werden. In Mischung mit sauren Farbstoffen wie Echtgelb, Orange A und IV, Säureviolett 7 B, Ponceau 3 R, Echtsäureblau B u. a. erhält man leicht egale Färbungen, mit Benzidinfarbstoffen nuanciert Färbungen, die noch gut walkecht sind. — Pegubraun kann auch mit Alizarinfarbstoffen auf chromgebeizte Wolle gefärbt werden. Wollfilz wird in derselben Weise mit Wolle gefärbt; das Verfahren mit essigsaurem Ammoniak ist jedoch des besseren Durchfärbens wegen vorzuziehen. — Man druckt auf gechlorte Wolle folgende Farbe:

15 g Pegubraun G konz., in
225 cc Wasser lösen, mit
130 g British Gummi
kochen und kalt zugeben
10 g oxalsaures Ammon,
10 „ Oxalsäure,
10 „ chlorsaures Natron krist.,
100 cc Wasser.
500.

Für ganz dunkle Töne:

25 g Pegubraun G konz., in
300 „ Wasser lösen und zugeben
40 „ Weizenstärke,
40 „ Wasser, kochen und kalt zugeben
10 „ Oxalsäure,
10 „ oxalsaures Ammon,
15 „ chlorsaures Natron krist.,
10 „ Alaun,
100 „ Wasser.

Nach dem Druck trocknen, $^3/_4$ bis 1 Stunde bei $^1/_4$ Atm. feucht dämpfen, waschen und trocknen. — Halbwolle färbt man unter Zusatz von 10 bis 20 Proz. Gewerbesalz für helle, von 20 bis 30 Proz. für dunkle Töne. — Für helle Töne behandelt man während $^3/_4$ Stunden in einem Bade von 90°; für dunklere Töne empfiehlt es sich, nach der Behandlung bei 90° noch 10 bis 15 Minuten zu kochen, da sonst die Baumwolle zu dunkel gefärbt würde. Durch Zugabe von 10 bis 15 Proz. Mikadobraun M (auf das Gewicht Pegubraun berechnet) werden Wolle und Baumwolle leichter vollkommen gleichmäßig gefärbt erhalten. Egale, aber etwas gelbere Färbungen erhält man auch, wenn man unter Zusatz von 10 bis 20 g Glaubersalz und 1 bis 2 g Borax oder Natriumphosphat im Liter Flotte bei 90 bis 95° färbt. — Seide färbt man in mit Schwefelsäure gebrochenem Bastseifenbade oder mit 2 bis 4 cc Essigsäure im Liter Flotte und schönt mit Schwefelsäure. Mit anderen wasserechten Farbstoffen zusammengefärbt, erhält man die verschiedenartigsten wasserechten Töne. Das Beschweren der Seide vor oder nach dem Färben hat auf den Farbstoff keinen Einfluß.

Sonstige Verfahren. Zum Bleichen von Baumwollgarn spült E. Harter (Färbz. 1905, 49) die Rohgarne nach dem Auskochen auf der Maschine und geht lauwarm, bei etwa 30°, in das Chlorbad. Bei mercerisiertem Garn fällt das Auskochen fort, und man geht nach vorherigem guten Netzen direkt in das Chlorbad. Dieses richtet man auf die bekannte Art her, durch Auflösen von etwa 2,5 bis 3 k Chorkalk auf 50 k Garn. Auf diesem Bade behandelt man unter zeitweiligem Umziehen die Garne 1 Stunde lang, schlägt dann auf und geht nach dem Abtropfen auf das kalte Säurebad, hergerichtet mit 2 bis 2,5 *l* Schwefelsäure 66° Bé. (auf 8 bis 10 hl Wasser berechnet). Auf diesem Bade wird 5 bis 6mal gezogen und alsdann auf der Maschine gründlich gespült. Nun stellt man das Bleichgut auf ein kochendes

Seifenbad, zieht etwa 8 bis 10mal um, spült wiederum gründlich auf der Maschine und zieht durch das alte Chlor- und Säurebad nochmals, spült wieder, und das Bleichgut ist zum Färben bereit.

Das Bleichen und Färben von Leinenzwirn beschreibt E. Jentsch (Färbz. 1905, 65). Zuerst wird das vorher in Lauge oder Seifenlösung eingeweichte und gewaschene Garn auf je 50 k mit einer Lösung von 2 k Ätznatron 5 bis 6 Stunden bei 2 Atm. gekocht. Dann läßt man ablaufen und solange kaltes Wasser nachlaufen, bis es klar abläuft. Beim zweiten Kochen verwendet man für 50 k Ware 2 Proz. Soda und 2 Proz. Ätznatron oder entsprechend Natronlauge. Das Kochen währt 5 Stunden. Nach gründlichem Abwässern folgt das dritte Kochen wiederum 5 bis 6 Stunden. Hat man abgewässert und gewaschen, so legt man die Garne in Chlorkalklösung von 2° Bé.; die Lösung muß sorgfältig bereitet werden und darf keine ungelösten Teile enthalten. Nach 2 Stunden nimmt man die Garne heraus, spült und säuert mit Schwefelsäure von $^1/_4$° Bé. ab, worauf man gut spült, kochend seift und wäscht. Nun legt man das Garn zum zweiten Mal in Chlor, jedoch nur 1 Stunde, spült, säuert und wäscht wieder, worauf man mit Ultramarin etwas bläut. Vorteilhaft ist es für die Festigkeit der Garne, wenn man mit elektrolytischem Chlor arbeiten kann. Steht kein Elektrolyseur zur Verfügung, so stellt man das Chlorbad her, indem man 25 k Chlorkalk mit Wasser zu 1 hl anrührt; man löst dann 15 k calcinierte Soda in 50 *l* Wasser kochend, gibt 25 *l* Wasser zu, mischt diese Lösung mit dem Chlorkalkbrei durch halbstündiges Rühren und läßt absitzen. Die klare Lösung wird abgezogen, der Niederschlag 4mal mit kaltem Wasser angerührt und die Lösung damit auf 5 hl von 4° Bé. gestellt. — Als Vorbereitung zum Färben für Leinenzwirn ist vorheriges Auskochen nötig; für dunkle Farben genügt ein Kochen mit 5 bis 10 Proz. Soda, während für helle und lebhafte Töne eine Halbbleiche vorhergehen muß. Im allgemeinen finden für Leinengarn die Baumwollfarbstoffe Verwendung, doch muß man beim Färben berücksichtigen, daß die Faser härter ist und sich infolgedessen nicht so leicht durchfärbt. Das Aufziehen der Farbstoffe muß deshalb möglichst verlangsamt werden.

Die rötlichen Flecke auf beschwerter Seide werden nach O. Meister (Chemzg. 1905, 528) auf Kochsalz zurückgeführt. Es gelang in den Flecken Kupfer nachzuweisen. Spuren von Kupfer sind es, die auf katalytischem Wege aus Natriumchlorid oder der durch die Säure der Avivage daraus gebildeten Salzsäure Chlor in Freiheit setzen, das dann die Zerstörung des Farbstoffes und der Seide veranlaßt. — In Frankreich und Italien treten die Flecken so besonders häufig auf, weil die kupfernen Sous oder Soldi in diesen Ländern gewöhnlich offen in der Tasche getragen, die Finger also sehr häufig mit Kupfer in Berührung gebracht werden und der Schweiß dadurch doppelt wirksam wird. Geringe Spuren von Kupfer können auch in den Pinkbädern enthalten sein, mit denen die Seide behandelt wurde, da das käufliche Zinn

immer etwas Kupfer enthält oder Kupfergefäße in der Färberei ja häufige Verwendung finden. — Die Fleckenbildung, die mit bloßem Natriumchlorid und sehr wenig Kupfer nur außerordentlich träge vor sich geht, ließ sich durch Aufschichten von Kupfermünzen zwischen den mit Natriumchlorid befeuchteten Stellen in auffallender Weise beschleunigen, besonders rasch durch Kupferchlorid in Verbindung mit Kupfer, während Versuche mit anderen katalytisch wirksamen Metallsalzen: Eisen, Mangan, Nickel, Vanadium, nicht gleich starke Beschleunigung ergaben. — Die mit Rhodansalz behandelten Seidenfäden oder Seidenstoffe hielten sich nicht nur für sich, sondern auch in Berührung mit Kupfermünzen völlig fleckenfrei. Die Wirkung ist zu suchen in der die Oxydation verhindernden und die Katalyse vorhandener Metallsalze aufhebenden Kraft der Rhodanverbindungen. — P. Heermann (das. S. 593) macht auf schlechte Kupfergeschirre beim Färben aufmerksam. — G. Gianoli (das. S. 1083) bestreitet, daß Kupfersalze schädlich auf Seide einwirken. — O. Meister (das. S. 1142) hält seine Angaben aufrecht.

Fehler in Wollwaren bespricht K. Schimke (Färbz. 1905, 1), u. a. schwarze Flecken durch Mineralölschmiere.

Faserschwächung der Baumwolle durch Säuren unter dem Einfluß des Dämpfens und heißer Luft. A. Scheurer (Ber. industr. Mühlhausen 1904, 211) bedruckte Baumwolle mit Lösungen von Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure, trocknete in der Kälte und dämpfte oder behandelte mit heißer Luft. Die dynamometrischen Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, in dieser bedeutet

A ein Gewebe, welches 3 Tage in warmen Räumen 40 bis 50° ausgesetzt war,
B ein 2mal 2 Minuten kontinuirlich gedämpftes Gewebe,
C ein 20 Minuten kontinuierlich gedämpftes Gewebe,
D ein 2 Stunden mit bei 100° gesättigtem Dampf gedämpftes Gewebe,
E ein 50 Minuten in trocknerem Dampf gesättigtes Gewebe,
F ein 3/4 Stunden in der Kufe gedämpftes Gewebe, T = 100°.

	A	B	C	D	E	F
		Faserschwächung in Proz.				
Oxalsäure (10 g im Liter) . .	23	15	16	15	18	17
Oxalsäure (20 g im Liter) . .	27	17	22	51	27	35
Milchsäure (10 g im Liter) . .	18	18	12	12	15	16
Milchsäure (20 g im Liter) . .	10	18	17	14	14	12
Weinsäure (10 g im Liter) . .	13	16	16	15	15	12
Weinsäure (20 g im Liter) . .	13	11	16	22	18	17
Citronensäure (10 g im Liter) .	12	13	10	18	16	15
Citronensäure (20 g im Liter) .	10	17	15	12	12	13

Weiter wurde die Wirkung von Oxalsäure und Weinsäure mit derjenigen von Ortho-, Meta- und Pyrophosphorsäure und phosphoriger Säure verglichen, und zwar wurden Tragantlösungen mit 20 g Oxalsäure oder der äquivalenten Menge der anderen Säuren verwendet. Die Messungen ergeben folgende Festigkeitsverluste in Proz.:

	4 Stunden im kalten Raum verhängt	3 Tage und 3 Nächte im warmen Raum gelegen	1 Stunde gedämpft
Oxalsäure . . .	2,5 Proz.	25,0 Proz.	25,0 Proz.
Weinsäure . . .	0,0 „	5,0 „	10,0 „
Orthophosphorsäure	1,0 „	1,5 „	15,0 „
Metaphosphorsäure .	2,5 „	31,5 „	35,0 „
Pyrophosphorsäure .	2,5 „	35,0 „	35,5 „
Phosphorige Säure .	1,5 „	27,0 „	28,0 „

Gedämpft wurde in feuchten Mitläufern. Bei Versuchen mit Oxalsäure und Rhodanwasserstoffsäure wurde Probe

A mit 10 g Oxalsäure im Liter Tragantlösung,
B mit 20 g Oxalsäure im Liter Tragantlösung,
C mit der 10 g Oxalsäure äquivalenten Menge Rhodanwasserstoffsäure im Liter Tragantlösung,
D mit der 20 g Oxalsäure äquivalenten Menge Rhodanwasserstoffsäure im Liter Tragantlösung

angestellt. Die Faserschwächung betrug:

	A	B	C	D
Nach 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur .	0,—	1,—	0,—	3,—
Nach 72 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur .	0,—	1,—	0,—	0,—
Nach 3 Tagen und 3 Nächten im warmen Raum bei 40 bis 50°	17,—	25,—	38,—	57,—
Nach 3/4stündigem Dämpfen bei 100°	0,—	29,—	0,—	1,—
Nach 1 3/4stündigem Dämpfen bei 100°	20,—	45,—	5,—	3,—

Ferner wurde eine Tragantlösung mit 20 g Oxalsäure im Liter mit einer ebensolchen Lösung verglichen, welche außerdem 50 g Glykosesirup enthielt:

	Faserschwächung
1. Kalt getrocknet, im temperierten Zimmer 4 Stunden aufgehängt	3,0 Proz.
2. Kalt getrocknet, im temperierten Zimmer 3 Tage und 3 Nächte aufgehängt	7,0 „
3. Kalt getrocknet, 4 Stunden im warmen Raum aufgehängt . .	11,5 „
4. Kalt getrocknet, 3 Tage und 3 Nächte im warmen Raum aufgehängt	35,5 „
5. 3/4 Stunde gedämpft	32,0 „
6. Wie Nr. 4, mit Glykose	26,0 „
7. Wie Nr. 5, mit Glykose	28,0 „

Wirkung des menschlichen Speichels auf gebleichte Baumwolle. Durchtränkt man nach E. Knecht (J. Dyers 21, 182) gebleichte Baumwolle im Munde mit Speichel, so beobachtet man zwar zunächst keine Veränderung. Beim Färben mit Benzopurpurin 4 B bemerkt man aber, daß die Baumwolle sich tiefer färbt als nicht so behandelte; die Wirkung zeigt sich schon nach 5 Min. langer Behandlung, nach 20 Min. dauernder Behandlung wird fast doppelte Farbtiefe erhalten. Die Ursache ist das im Speichel enthaltene Ptyalin, ein Enzym, welches bekanntlich eine hydrolytische Wirkung, z. B. auf Stärke, ausübt. Andere

Enzyme, z. B. Diastase, wirken nur in geringem Maße. Die Reaktion läßt sich bis jetzt noch nicht praktisch verwerten.

Eisen-, Chrom- und Tonbeizungen untersuchte P. Heermann (Färbz. 1905, 66). Es wurden für jede Beize je 10 Stränge abgekochter, bei Zimmertemperatur gleichmäßig, mehrwöchentlich abgelagerter Seide einzeln gewogen und der ersten Beizung gemeinschaftlich unterworfen. Dann wurden die Stränge gut ausgedrückt oder ausgeschleudert, gemeinschaftlich gewaschen, fixiert und nun einer von den 10 Strängen abgenommen. Die übrigen 9 wurden sofort der zweiten Behandlung unterworfen, alle 9 gemeinschaftlich gewaschen u. s. w., der zweite Strang abgenommen, die übrigen 8 der dritten Behandlung unterzogen u. s. w. bis zu dem letzten Strang, der schließlich allein der zehnten Behandlung unterworfen wurde. Alsdann wurden sämtliche 10 Stränge mehrere Tage bei Zimmertemperatur aufgehängt und von sämtlichen 10 Strängen je zwei Aschenbestimmungen ausgeführt. Der natürliche Aschengehalt der Seide wurde mit 0,5 Proz. in Ansatz gebracht. Die so erhaltene Differenz, Aschenmenge der gebeizten Faser minus Aschenmenge der ungebeizten Faser, wurde als „Gehalt an Metalloxyd“ in die Tabellen eingestellt. — Bei der Eisenbeize wurde zunächst kalt auf der Waschmaschine gewaschen, dann in Anpassung an die Technik mit 60° heißem Wasser „abgebrannt“ und hierauf nach Entfernung des einen Stranges sofort weitergebeizt. Bei Chrom- und Tonbeize wurde nach dem Waschen statt des heißen Abbrennens ein ganz schwaches Ammoniakbad (5 cc : 1000) kalt eingeschoben und nach diesem nochmals gewaschen. Das Ammoniakbad verfolgte den Zweck, sämtliche Säure zu entfernen. Nach jedem Durchzug wurde das Beizbad durch entsprechenden geringen Zusatz auf ursprüngliche Stärke gebracht. — Die Eisenbeize wurde auf 30° Bé., die Chrombeize auf 20° Bé. und die Tonbeize auf 7,5° Bé. eingestellt. Die Eisenbeizung war eine je einstündige, die Chrombeizung eine 24stündige, die Tonbeizung ebenfalls eine 24stündige; die Basizität war die normale, die Temperatur gewöhnliche Arbeitstemperatur, und die Beizen selbst wie früher: das basisch schwefelsaure Eisenoxyd, das basische Chromchlorid, die essigsaure Tonerde. — Bei den Versuchen mit der Eisenbeize wurde nach dem fünften Durchzug eine kochende Seifenbehandlung eingeschoben. Diese hatte den Zweck, festzustellen, ob der „Seifenierungsprozeß“ eine Mehraufnahme bedingt, wie vielfach in der Praxis angenommen wird. Es wurde $1^1/_2$ Stunden auf kochender Bastseife mit einem Zusatz von 33 Proz. frischer Marseiller Seife umgezogen, alsdann in kalkfreiem, warmen ammoniakalischen Wasser gewaschen und schließlich gut gespült, so daß jedes Zurückbleiben von Seifenresten als ausgeschlossen gelten konnte. Folgende Tabelle zeigt, daß der erste Durchzug weitaus die reichlichste Ausbeute liefert. Mit dem zweiten Zug fällt dieselbe sofort auf die Hälfte, und sinkt dann ganz allmählich, bis der zehnte Zug etwa nur ein Viertel des ersten ergibt. Das eingeschobene Seifenieren erhöht die Zugkraft in der Tat um etwa 50 Proz. Die Wirkung hält aber nicht für weitere

Repetierte Eisenbeizung:

Abgekochte Mail. Seide	Durchzug Nr.	Durchschnittl. Metalloxydgehalt der gebeizten Faser
"	I.	2,91 Proz. = + 2,91 Proz.
"	II.	4,40 " = + 1,49 "
"	III.	5,85 " = + 1,45 "
"	IV.	7,29 " = + 1,44 "
"	V.	8,49 " = + 1,20 "
"	VI. (vorher seifeniert)	10,24 " = + 1,75 "
"	VII.	11,43 " = + 1,19 "
"	VIII.	12,54 " = + 1,11 "
"	IX.	13,42 " = + 0,88 "
"	X.	14,17 " = + 0,75 "

Züge vor, sondern schon bei dem nächsten Durchzug sinkt die Beizenzahl sofort wieder auf die vorherige Tiefe herab. Immerhin vermag die eingeschobene Operation ein gewisses merkliches Plus zu leisten.

Repetierte Chrombeizung:

Cuite-Seide Mail. Org.	Durchzug Nr.	Durchschnittl. Metalloxydgehalt der gebeizten Faser
"	I.	3,61 Proz. = + 3,61 Proz.
"	II.	4,65 " = + 1,04 "
"	III.	5,60 " = + 0,95 "
"	IV.	6,51 " = + 0,91 "
"	V.	7,39 " = + 0,88 "
"	VI.	8,04 " = + 0,65 "
"	VII.	8,54 " = + 0,50 "
"	VIII.	9,10 " = + 0,56 "
"	IX.	9,62 " = + 0,52 "
"	X.	10,07 " = + 0,45 "

Die Abnahme der Beizenzahl ist ebenfalls mit geringen Ausnahmen regelmäßig. Der Sprung von der ersten zu der zweiten Beizung ist ein noch jäherer als bei der Eisenbeize. Es erklärt sich daraus, daß eine Repetition der Chrombeizung in der Technik kaum vorgenommen wird, obgleich als prinzipieller Mangel der Chrombeizung häufig betont wird, daß man nicht im Stande ist, genügende Mengen Chrom auf die Faser zu bringen und daß bis heute überhaupt keine Chrombeize existiert, die in jeder Beziehung den Anforderungen der Seidenfärberei genügt. Immerhin würde durch drei Beizen der Chromgehalt der Faser um etwa 60 Proz. gegen denjenigen nur einer Beize erhöht werden können, was in vereinzelten Fällen die relativ hohen Arbeitsunkosten aufwiegen dürfte.

Repetierte Tonbeizung:

Cuite-Seide Mail. Org.	Durchzug Nr.	Durchschnittl. Metalloxydgehalt der gebeizten Faser
"	I.	0,9 Proz. = + 0,9 Proz.
"	II.	0,9 " = + 0,0 "
"	III.	0,97 " = + 0,07 "
"	IV.	0,99 " = + 0,02 "
"	V.	1,02 " = + 0,03 "
"	VI.	1,03 " = + 0,01 "
"	VII.	1,04 " = + 0,01 "
"	VIII.	1,09 " = + 0,05 "
"	IX.	1,06 " = − 0,03 "
"	X.	1,11 " = + 0,05 "

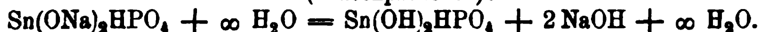
Der Erfolg der repetierten Tonbeizung ist so minimal, daß derselbe sogar die erlaubten technischen Fehlergrenzen der analytischen Arbeitsmethoden überschreitet. Das Charakteristischste an der Reihe bleibt eben der Umstand, daß die Zugkraft der Faser nach der ersten Beizung erschöpft ist und sich nicht wieder erholt. Auffallenderweise sind gerade die tongebeizten Fasern, welche diese eigenartige Erscheinung zeigen, auch diejenigen, die im trockenen Zustande besonders wasserundurchlässig sind, und es scheint demnach ein gewisser Zusammenhang zwischen dieser Eigenschaft und der Beizfähigkeit bei der repetierten Beizung vorzuliegen. — Darnach unterscheiden sich die Eisen-, Chrom- und Tonbeizen sämtlich von dem Chlorzinn in dem Punkte, daß die nachfolgenden Durchzüge im Vergleich zu dem ersten Zug viel effektärmer sind und daß sich bei den zwei ersteren Beizen außerdem eine Abnahme der Beizenzahl bei fortschreitender Repetition kundgibt. Untereinander unterscheiden sie sich hauptsächlich insofern, als der Rückgang bei der Eisenbeize langsamer, bei der Chrombeize doppelt so jäh, und gar bei der Tonbeize derartig stark ist, daß die nachfolgende Beizenaufnahme schwer noch sicher nachweisbar und praktisch gleich Null ist.

Die Zinn-Phosphat-Beschwerung untersuchte P. Heermann (Färbz. 1905, 323 u. 340). Die Versuche ergaben, daß die Bildung des Zinnphosphates auf der Seide nicht unter allen Verhältnissen nach einer bestimmten Gesetzmäßigkeit verläuft, daß vielmehr je nach Temperatur und Konzentration des Phosphates mehr oder weniger Phosphorsäure fixiert werden kann. Der gefundene Maximalgehalt an Phosphorsäure entspricht dem Verhältnis $3\,SnO_2 . P_2O_5$. Da aber anzunehmen ist, daß sich nicht das gesamte Zinn in Phosphat umsetzt, wohl aber der allergrößte Teil, so dürfte das in der Mischung von Zinnoxyd und Zinnphosphat vorhandene Zinnphosphat von der Zusammensetzung sein: $2\,SnO_2 . P_2O_5$ und ein zweifach basisches sekundäres Zinnphosphat der Formel $Sn(HPO_4)(OH)_2$ bez. $Sn(HPO_4)O$ repräsentieren. — Nach weiteren Versuchen geht der bekannte Zinnphosphat-Prozeß in der Seidenbeschwerung so vor sich, daß das auf der Faser primär fixierte Zinnoxydhydrat, als Base und Säure gleichzeitig wirkend, mit dem Natriumphosphat in erster Reaktionsphase zu einem Zinnoxydnatrium-Phosphat zusammentritt. In zweiter Phase wird letztere Verbindung bei der Waschprozedur wieder zerlegt in basisches sekundäres Zinnphosphat und Ätznatron, welches sich mit dem überschüssigen Natriumphosphat zu normalem Natriumphosphat verbindet. Die Basizität des Bades bleibt sonach (bis auf die mit der Faser eingeführte Säure) konstant, da das gesamte Molekül Natriumphosphat, in Reaktion tretend, das Phosphatbad verläßt, um das Alkali erst später beim Waschen abzuspalten. — Es ergibt sich folgender Reaktionsverlauf der Zinnphosphatbildung:



$$\text{I.}\quad Sn(OH)_4 + Na_2HPO_4 = Sn(ONa)_2HPO_4 + 2\,H_2O.$$

II. (Waschprozedur):



$$Sn(ONa)_2HPO_4 + \infty\,H_2O = Sn(OH)_2HPO_4 + 2\,NaOH + \infty\,H_2O.$$

Nebenreaktion im Spülwasser:



$$NaOH + Na_2HPO_4 = Na_3PO_4 + 2\,H_2O.$$

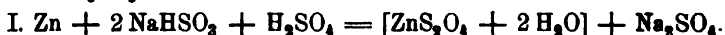
Anhydrisierung (beim Trocknen, Seifenieren u. s. w.):



$$Sn(OH)_2HPO_4 = SnO(HPO_4) + H_2O.$$

Ameisensäure in der Wollfärberei empfiehlt S. Kapff (Färbz. 1905, 245, 309, 322) besonders zum Färben mit Chromotrop und ähnlichen Entwickelungsfarbstoffen statt Milchsäure. — A. Abt (das. S. 209, 292) ist nicht damit einverstanden.

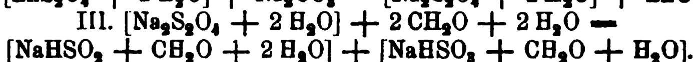
Formaldehydnatriumhydrosulfit. L. Baumann (Rev. mat. color. 1904, 353) gibt folgende Formeln für die Bildung von Formaldehydhydrosulfit:



$$\text{I. } Zn + 2\,NaHSO_3 + H_2SO_4 = [ZnS_2O_4 + 2\,H_2O] + Na_2SO_4.$$



$$\text{II. } [ZnS_2O_4 + 2\,H_2O] + Na_2CO_3 = [Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O] + ZnCO_3.$$



$$\text{III. } [Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O] + 2\,CH_2O + 2\,H_2O = [NaHSO_2 + CH_2O + 2\,H_2O] + [NaHSO_3 + CH_2O + H_2O].$$

Theorie des Färbens. Nach W. P. Draeper (J. Chemical 1905, 223) ist das Färben fast immer ein rein physikalischer Vorgang. Für die Färbung sind folgende Bedingungen erforderlich: 1. Ein Lösungszustand der Farbe oder der Beize innerhalb gewisser Grenzen der Kohäsion. 2. Ein dem Grade der Kohäsion entsprechender Faserzustand. 3. Eine wirkliche „Lokalisation“ der Farbe mit nachfolgender Konzentration dieser auf der Fasersubstanz. 4. Ablösung, herrührend von einer zweiten Attraktion zwischen Fasersubstanz und Farbstoff oder von der Konzentrationswirkung. 5. In seltenen Fällen mag wohl anfänglich die chemische Attraktion bei diesem Teile des Prozesses keine Rolle spielen.

Färbevorgänge. E. J. Müller (Z. Farben 1905, 14) kochte dreiproz. Färbungen von Echtrot E (α-Naphtylamindiazo-R-Salz) auf Wolle a) mit Wasser, b) mit 2proz. Ammoniaklösung. Bei a) war nach dreimaligem Kochen die Färbung nur noch etwa 0,2proz., bei b) 0,1proz., bei c) schon nach zweimaligem Kochen nahezu vollkommen abgezogen. Darnach wird die Wolle beim Färben im sauren Bade (mittels H_2SO_4) durch die aufgenommene Säure in den gelartigen Zustand übergeführt, in welchem sie ein höheres Absorptionsvermögen für gewisse Farbstoffe besitzt. Die absorbierte Säure wird von der Wollfaser hartnäckig zurückgehalten; wird sie aber mit Lösungen gekocht, die die Säure zu binden vermögen (Alkalien und gewisse Salze wie Na_2SO_4), so geht auch der gelartige Zustand zurück. — E. Knecht (das. S. 138) hält an der chemischen Theorie des Färbens fest.

Versuche über den Färbevorgang hat K. Utescher (Dissertation, Göttingen) ausgeführt. Darnach sind Ausfärbungsprozesse von anorganischen und organischen substantiven Farbstoffen sowohl auf Fasermaterial wie auf anorganische Hydrogele als Adsorptionsphänomene anzusehen. — Diese Anschauung stützt sich auf den quantitativen Nachweis, daß die Zusammensetzung des gefärbten Substrats von der Stärke des Elektrolytzusatzes abhängt und eine kontinuierliche,

durch eine Adsorptionskurve darzustellende Abhängigkeit von der Konzentration des Bades zeigt. — Nach Versuchen über die Lackbildung zwischen Beizfarbstoffen und Oxyden höherwertiger Metalle existiert ein normales Ferrializarat. Auch bei adjektiven Färbungen spielen Adsorptionskräfte eine große Rolle. Dies beweist die bei wässerigen, alkoholischen und alkalischen Lösungen beobachtete kontinuierliche Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von der Konzentration der Flotte; ferner das vollständige Fehlen bestimmter Molekularverhältnisse in Fällen scheinbarer Absättigung, sowie der große Einfluß, den die Beschaffenheit des Hydrogels auf die Stärke der Farbstoffaufnahme ausübt.

Theorie des Färbevorganges. W. Biltz (Ber. deutsch. 1905, 2963 u. 4143) bespricht diese Versuche. Die Frage nach der Natur der Lacke ist von einer Entscheidung weit entfernt, vielmehr überhaupt keiner so einheitlichen Beantwortung fähig, wie sie bei den substantiven Färbungen möglich war. Die unter Umständen nachweisbaren echten, aus Farbstoff und Oxyd bestehenden Salze vermögen gemäß ihrer colloidalen Beschaffenheit noch weitere Farbstoffmengen durch Adsorption zu binden. Unter anderen Verhältnissen tritt eine Salzbildung entweder überhaupt nicht ein, so daß man den Eindruck eines reinen Adsorptionsvorganges erhält, oder sie wird durch diesen mehr oder minder verschleiert.

Theorie der Färbung. H. Fischer (Botan. Centralbl. Beih. 1905, 1, 409) bespricht die colloidale Natur der Stärke und deren Färbbarkeit. Er verwirft die physikalische Theorie der Färbung. Für die rein chemische Auffassung des Färbeprozesses, wobei nach Heidenhain eine Art Salzbildung erfolgen soll, spricht vieles, namentlich wenn es sich um Eiweißkörper handelt. In anderen Fällen ist sie unzulänglich, wie denn z. B. basische und saure Farbstoffe von den Stärkekörnern durcheinander aufgenommen werden. Somit blieb nur die Lösungstheorie übrig. Die colloidalen, wasserhaltigen Stoffe, deren Quellung man als einen der Lösung analogen Vorzug auffaßt, wirken also gewissermaßen als Lösungsmittel, die für die betr. Körper einen bestimmten Löslichkeitskoeffizienten haben. Da indessen bei jedem Lösungsvorgang wohl auch chemische Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz obwalten, muß eine Art Kompromiß zwischen der „chemischen" und der „Lösungstheorie" geschlossen werden.

Das Verhalten von Teerfarbstoffen zu Stärke, Kieselsäure und Silikaten untersuchte W. Suida (Monat. Chem. 25, 1107). Schüttelt man Lösungen von Methylenblau in der Kälte mit gleichen Mengen Schwefelblumen, Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Baryumsulfat, Calciumcarbonat, Baryumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Mangancarbonat, Bleicarborat, Aluminiumoxyd, Aluminiumphosphat, Kaolin, Talk, Bimsstein, Zinkoxyd, Kieselgur, so färben sich nur Koalin, Talk, Bimssteinpulver und Kieselgur kräftig und wasserecht an. Wiederholt man den Versuch mit siedend heißen Farbstofflösungen, so ergibt sich dasselbe Resultat. Gegen saure Farbstoffe verhalten sich die genannten Silikate

ablehnend. Untersuchungen ergaben, daß sich die sauren Silikate kräftig anfärbten, während die neutralen, die basischen oder die Kristallwasser enthaltenden Silikate den basischen Farbstoff nicht oder nur in geringer Menge festhielten. — Die sauren hydroxylhaltigen Silikate verlieren mit der Entfernung der Hydroxylgruppen als Wasser (beim Glühen) die Fähigkeit, Farbbasen anzunehmen und festzuhalten. Wird die Farbbase gebunden, so findet sich die Salzsäure in der neutral reagierenden Flotte. Die Farbbase wird dann durch Salzsäure, durch Alkohol oder Aceton, aber weder rasch noch vollständig, den Substanzen entzogen. Kartoffelstärke und Kaolin wirken schwach sauer und Basen bindend. Der größte Teil der Farbbase ist in salzartiger Form gebunden und nur ein ganz kleiner Teil der Base ist auf dem gefärbten Material mechanisch befestigt, dieser Teil kann durch Alkohol abgezogen werden. Versuche ergaben die Unverläßlichkeit der kolorimetrischen Methode bei gleichartigen Untersuchungen. Es wurde stets mit einem Überschuß an Farbstoff gearbeitet und dabei gefunden, daß für Fuchsin und Methylenblau weder die Verdünnung des Farbstoffes noch die Temperatur einen nennenswerten Einfluß auf die Menge des aufgenommenen Farbstoffs ausübte; auch bei großem Farbstoffüberschuß wurde nur eine bestimmte Menge aufgenommen.

Den Einfluß der aktiven Atomgruppen in den Faserstoffen auf das Zustandekommen von Färbungen untersuchte sehr eingehend W. Suida (Sitzber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, math. nat. Kl. 114, Jan. 1905). Die Arbeit wurde zur Aufklärung der Färbereivorgänge unternommen. Die Ausfärbungen wurden in ganz gleicher Weise mit reinen Farbstoffen in gleicher Verdünnung und in gleicher Zeitdauer ($^1/_4$ Stunde lang für Schafwolle bei etwa 80 bis 90°, bei Seide bei 60 bis 70°, bei Baumwolle, wenn nicht anders angegeben, kalt während 3 bis 5 Stunden), jedenfalls aber bei Vergleichsfärbungen stets unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführt. Ferner wurden die behandelten Fasern stets schließlich in destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschwässer nachweislich chemisch rein oder farblos waren. — Versuche, die Cellulose der Baumwolle durch Behandeln mit Acetylchlorid am Wasserbade oder mit Benzoylchlorid allein oder mit Natronlauge oder Pyridin zu acylieren, führten zu Produkten mit unveränderter Struktur, welche wohl bis nahezu einen Säurerest auf 1 Molekül Cellulose (auf $C_6H_{10}O_5$ berechnet) aufgenommen hatten. Indes schien hierbei immer die Faser mehr oder weniger in eine Hydrocellulose übergeführt worden zu sein, da die Festigkeit derselben stark gelitten hatte. Noch schlechter fielen die Versuche aus, Baumwolle in Gegenwart von Säuren zu alkylieren; stets zerfiel schon nach kurzer Einwirkungsdauer der Reagentien die Faser. Sowohl die teilweise acetylierten oder benzoylierten Baumwollen, als auch die bei der Alkylierung (mit Alkohol und etwas Schwefelsäure) erhalten gebliebenen Faserreste, sowie die mit Dimethylsulfat und Lauge behandelte Baumwolle, endlich ebenso die Schießbaumwolle (mit 12,1 Proz. Stickstoff, zeigten bei den

parallel mit nicht behandelter Baumwolle ausgeführten Färbeversuchen mit Fuchsin, Kristallviolett, Bordeaux extra (direkter Baumwollfarbstoff) und Azofuchsin (saurer Azofarbstoff) das gleiche Verhalten. Die mit den drei erstgenannten Farbstoffen erzielten Färbungen waren vollkommen gleich; Azofuchsin hatte in keinem Falle die Faser angefärbt. — Zahlreiche Versuche mit Cellulosen haben ergeben, daß diese Faser beim kalten Färben im vollkommen neutralen Bade sehr bedeutende Mengen der basischen Farbstoffe aufzunehmen im stande ist. Wäscht man dann die so gefärbte Baumwolle mit kaltem, destilliertem Wasser ohne die Faser zu drücken oder zu reiben, so bleibt endlich das Waschwasser vollkommen farblos, trotzdem die Faser noch intensiv gefärbt erscheint; es diffundiert also kein Farbstoff mehr aus dem Innern der Faser in das diese umgebende reine Wasser. Preßt oder drückt man dann die Faser, so geht wieder Farbstoff aus der Faser in die Flüssigkeit in Form einer durch sehr feine, feste, gefärbte Partikelchen bewirkten Suspension. Unter dem Mikroskop betrachtet, sieht man in einem Tropfen der farblosen Flüssigkeit in der Tat zahlreiche gefärbte Partikelchen schwimmen. Nach von Höhnel zeigten die mit Parafuchsin, Kristallviolett, Methylenblau, Kongorot, Benzopurpurin, Bordeaux extra, Diaminreinblau, Diamineralbraun oder Columbiaschwarz gefärbten benzoylierten oder nicht benzoylierten Baumwollproben, unter dem Mikroskope betrachtet, keinerlei verschiedenes Aussehen. Überall und besonders deutlich bei den dunklen Färbungen zeigte sich die Faser mit dem Farbstoff gleichmäßig inbibiert; die vorhandenen Eiweißpartikelchen im Zellumen waren kräftig angefärbt, und außen an der Zellwand befanden sich stellenweise schollenartige Gebilde, welche stark gefärbt waren und wohl nur als lokale Farbstoffniederschläge angesehen werden können. — Die durch Reiben oder Auspressen entfernbaren gefärbten Teilchen sind also nicht gefärbte Teile der Baumwollfaser, es sind Farbstoffteilchen. Dieses eigentümliche Verhalten der Baumwollfaser, gleichgültig, ob mit mehr oder weniger inaktivierten Hydroxylgruppen, gegenüber den basischen Farbstoffen ließ vermuten, daß hier der Färbevorgang auf einer Dissoziation des Farbstoffmoleküls, bewirkt durch die Faser, beruhe. — Es wurde nun versucht mit Baumwolle, welche nur kaum nachweisbare Spuren von Chlor enthielt, Fuchsinlösung zu entfärben, indem in eine verdünnte Fuchsinlösung so lange frische Baumwolle eingelegt wurde, bis die Flüssigkeit farblos erschien. Die dann abgegossene Flüssigkeit zeigte nach einigem Einengen am Wasserbade bei vollkommener Neutralität eine kräftige Chlorreaktion. Es lag also möglicherweise ein analoger Vorgang wie bei der Stärke oder den Silikaten vor. Die letztgenannten gefärbten Materialien geben aber beim Extrahieren mit Alkohol, gleichwie mit basischen Farbstoffen gefärbte Schafwolle, ihre Färbung nur zum geringen Teile ab, während die analog gefärbten Baumwollen in kurzer Zeit ihre Färbung vollständig verlieren. Der Vorgang der Färbung von Baumwolle mit basischen Farbstoffen ist also anders zu deuten, als jener der Färbung von Stärke, Silikaten oder Schafwolle mit den gleichen Farbstoffen. —

Gleiche Mengen Benzoylchlorid und Natronlauge wurden in Flaschen zusammengebracht. Zu einer Probe wurde gut genäßte Baumwolle hinzugefügt. Beide Proben wurden dann geschüttelt. In der Probe mit Baumwolle verschwand beim ersten Schütteln sofort das Benzoylchlorid, nach wenigen Minuten schwoll die Faser scheinbar auf, die Flüssigkeit trübte sich immer mehr und nach etwa einer Viertelstunde war der ganze Flascheninhalt zu einem dicken Brei geworden, der auf Grund der Untersuchung aus unveränderter Baumwolle, Chlornatriumlösung und Benzoesäure bestand. Die Parallelprobe ohne Baumwolle hatte sich in der gleichen Zeit nahezu gar nicht verändert. Es war im wesentlichen unverändertes Benzoylchlorid und Natronlauge vorhanden. Man kann die Wirkung der Baumwolle auf basische Farbstoffe in ähnlicher Weise deuten, daß hierbei eine Zerlegung des Farbstoffes (vielleicht innerhalb der Faser) in Farbbase und Säure stattfindet, wobei letztere wieder an Aschenbestandteile der Faser gebunden wird. — Auffällig ist es ferner, daß nach dem mikroskopischen Befunde ein Unterschied zwischen den basischen und den direkten Baumwollfarbstoffen nicht wahrgenommen werden kann. Die Hydroxylgruppen der Cellulose sind also sehr wenig aktive Gruppen, ihre teilweise Absättigung mit Säure- oder Alkylresten bewirkt keinerlei Änderung im Färbevermögen der Cellulose. Da ferner bei den meisten Versuchen die Struktur der Faser erhalten geblieben ist, weil endlich das Färbevermögen der gewöhnlichen Baumwolle sowie die Echtheit der erzielten direkten Färbungen sehr gering sind, so kann der Färbevorgang bei der Cellulose wohl größtenteils durch Dissoziationsvorgänge, Adsorptionserscheinungen, Kapillaritätswirkungen oder Lösungserscheinungen, kurz auf physikalischen Ursachen beruhen, und dürften chemische Beziehungen, wenn solche stattfinden, nur in untergeordneter Weise statthaben.

Schafwolle wird als Amidocarbonsäure angesehen. Die Einwirkung von Acetylchlorid auf die Schafwolle wurde in verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen und stets nahezu das gleiche Resultat erhalten. So wurde Wolle mit überschüssigem Acetylchlorid einmal nur eine Viertelstunde, andere Male während 3 und 5 Stunden am Wasserbade erhitzt. Stets trat anfangs eine deutliche Chlorwasserstoffentwickelung ein. Sorgt man hier dafür, daß der Chlorwasserstoff rasch entweichen kann (durch ein kurzes, auf dem Kochkolben aufgesetztes Rohr), so erhält man sofort gute Resultate, während bei Benutzung eines längeren Rückflußkühlers für die Kondensation des Acetylchlorids wohl noch deutliche, indes nicht so schöne Ergebnisse erhalten werden. Endlich wurde Wolle in Acetylchlorid eingelegt und bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht darin belassen. — Die so mit Acetylchlorid behandelte Wolle wurde dann abgepreßt, in Alkohol gelegt, um das noch aufgesaugte Chlorid zu zerstören, und endlich in destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser weder saure Reaktion ergab, noch in demselben Chlor nachweisbar war. Die dann an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete behandelte

Wolle wurde nun parallel mit nicht behandelter Wolle in ganz gleicher Weise in neutraler Fuchsinlösung, Kristallviolettlösung und Azofuchsinlösung eine Viertelstunde lang bei etwa 80° ausgefärbt, endlich so lange mit warmem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser auch beim Pressen oder Reiben der Wolle farblos blieb. Das Resultat war folgendes:

	Nicht behandelte Wolle:	Behandelte Wolle:
Fuchsin	stark gefärbt	nahezu gar nicht gefärbt
Kristallviolett . .	stark gefärbt	nahezu gar nicht gefärbt
Azofuchsin . . .	blaßrot gefärbt	intensiv fuchsinrot gefärbt

Das gleiche Resultat erzielt man durch Behandlung der Schafwolle mit Essigsäureanhydrid unter Erwärmen am Wasserbade während einer Stunde und gründliches Waschen der behandelten Faser. — Benzoylchlorid hingegen gab mit Schafwolle bei direkter Behandlung oder Behandlung in Gegenwart von kohlensaurem Natron, Waschen des Materials in Alkohol und Äther, dann mit Wasser beim folgenden Färben nur eine stellenweise farblose, stellenweise gefärbte Faser. — Dagegen ergaben sich bei der Alkylierung der Schafwolle durch Behandlung derselben mit absolutem Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure ganz ausgezeichnete Resultate. Es wurden zwei Proben Schafwolle genommen, die eine während einer Stunde mit etwa 200 cc Alkohol und 1 cc Schwefelsäure von 66° Bé., die andere mit 200 cc destilliertem Wasser und 1 cc derselben Schwefelsäure versetzt und dann beide Proben in den Flüssigkeiten am Wasserbade während einer Stunde erwärmt. Die Proben wurden hierauf mit destilliertem Wasser bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion und der sauren Reaktion überhaupt gewaschen und wieder in den neutralen Bädern von Fuchsin, Kristallviolett und Azofuchsin, und zwar parallel mit gar nicht vorbehandelter Schafwolle gefärbt, endlich heiß gewaschen, bis das Waschwasser wieder farblos erschien. Die Resultate waren nachstehende:

	Ursprüngliche Wolle	Mit wässeriger Schwefelsäure behandelte Wolle	Mit alkoholischer Schwefelsäure behandelte Wolle
Fuchsin	stark gefärbt	stark gefärbt	farblos
Kristallviolett . .	"	"	"
Azofuchsin . . .	blaßrot gefärbt	intensiv rot gef.	intensiv fuchsinrot gef.

Ein anderer Versuch der Alkylierung von Schafwolle wurde mit Äthylbromid ausgeführt. Die Wolle wurde mit dem Halogenalkyl während 2 Stunden am Wasserbade erwärmt, dann abgepreßt, gut mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Die so behandelte Wolle ergab beim Färben mit den basischen und sauren Farbstoffen in neutraler Lösung genau die Färbungen, wie sie die nicht behandelte Wolle zeigt. Demnach war die Art der Alkylierung ebenfalls von Einfluß auf das Anfärbevermögen der Schafwolle. Man kann also annehmen, daß bei beiderlei Alkylierungsversuchen tatsächlich Alkyle in das Molekül der

Wolle eingetreten sind. Die erstere Methode führt aber meist nur zur Veresterung von Carboxylgruppen, die zweite dagegen nur zur Alkylierung von Amidogruppen. — Die Alkylierung von Amidogruppen liefert aber in der Regel Substanzen, welche keineswegs einen geringeren basischen Charakter besitzen als die Ausgangsprodukte. Eine Alkylierung der basischen Gruppen der Wolle muß also ein Produkt mit keinem geringeren basischen Charakter ergeben, welches sich naturgemäß analog der ursprünglichen Wollfaser gegenüber den Farbstoffen verhalten wird. Hingegen werden Carboxyl- oder Hydroxylgruppen durch Einführung von Alkylen und endlich auch Hydroxyle und Amidogruppen durch Acylierung inaktiv gemacht. — Man hätte es demnach in der Hand, je nach den Versuchsbedingungen Wolle in eine ausschließlich saure oder ausschließlich basische Substanz zu verwandeln. — Die auf verschiedene Art acetylierte Schafwolle wurde im ungefärbten Zustande einer Verseifung unterworfen. Alkoholische Kalilauge führte hier insofern nicht zum gewünschten Ziele, als durch dieses Mittel die Wolle insbesondere beim darauffolgenden Waschen mit Wasser sich größtenteils auflöste. Dagegen gelang die Verseifung vollkommen, als die acetylierte Schafwolle mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Ammoniak am Wasserbade während einer Stunde erwärmt wurde. — Die Wolle hatte unter diesen Umständen gar nicht gelitten und besaß, unter dem Mikroskope betrachtet, ihr normales charakteristisches Aussehen. Sie wurde mit Wasser gewaschen, dann abgepreßt, an der Luft getrocknet und schließlich wieder im neutralen Bade mit Fuchsin, Kristallviolett oder Azofuchsin ausgefärbt. Die Färbungen waren jenen der ursprünglichen gar nicht irgendwie behandelten Wollfaser vollkommen gleich. Durch Verseifung wurden also die Acetylgruppen entfernt und es war die ursprüngliche Faser mit all ihren Eigenschaften zurückerhalten worden. — In analoger Weise gelang auch die Wiederaktivierung jener Wolle, welche mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt worden war. Die hier erzielten Färbeproben waren ebenfalls vollkommen jenen gleich, welche mit der ursprünglichen gar nicht behandelten Wolle erzielt wurden. Daß auch die Verseifung der alkylierten Wolle gelang, könnte schließen lassen, daß eine Veresterung von Carboxylgruppen stattgefunden hatte; denn Alkoxylgruppen oder alkylierte Amidogruppen lassen sich unter gewöhnlichen Umständen durch ein so schwaches Mittel, wie das verwendete, nicht spalten. Wenn nun die Inaktivmachung der aktiven Atomgruppen der Schafwolle durch Acylierungs- und ein gewisses Alkylierungsmittel es wahrscheinlich machen, daß Acylierungen und Alkylierungen eingetreten sind, so ist es anderseits nicht ausgeschlossen, daß die Inaktivmachung der aktiven Gruppen auch auf dem Wege der Anhydrisierung erfolgen kann. Tatsächlich wirken alle die Mittel, die zum Ziele geführt haben, auch wasserentziehend. Das Verhalten der Seide sowie die Tatsache, daß die Wirkung der bei der Acetylierung mit Acetylchlorid entstehenden Salzsäure eine ungünstige zu sein scheint, läßt vermuten, daß Acylierungen vor sich gehen. Man nimmt beim Acylieren sowohl Anhydrisierung als

Acylierung, beim Alkylieren mit Alkohol und Schwefelsäure nur Anhydrisierung an. So löst in allen Fällen ein alkalisches Mittel die die Aktivität verhindernden Umstände und gestaltet aus der inaktiven Faser wieder die ursprüngliche aktive zurück. — Darnach verliert die Schafwolle bei der Behandlung mit den Acylierungs- und Alkylierungsmitteln die Fähigkeit, von basischen Farbstoffen im neutralen Bade angefärbt zu werden; dagegen gewinnt hierdurch die Wolle die Eigenschaft, saure Farbstoffe (Azofuchsin B = Natriumsalz der Toluidin-azo-1.8-dioxynaphthalin-4-sulfosäure) aus neutraler Lösung kräftig anzuziehen und festzuhalten. Entweder der Farbstoff enthielt kohlensaures Natron, welches verseifend wirkte, oder das Natriumsalz der Farbstoffsulfosäure setzte sich direkt mit den Acetylgruppen der acylierten Wolle um, oder endlich die Wolle hatte bei den Behandlungen Säure gebunden (durch die basischen Atomgruppen), welche mit Alkohol oder Wasser nicht entfernt werden konnte und die beim Färben die doppelte Umsetzung mit dem Natriumsalz der Farbstoffsulfosäure, d. h. die Färbung der Wolle bedingte. Die letztere Annahme ist wohl die wahrscheinlichste; sie wird durch den Umstand unterstützt, daß behandelte, dann wieder mit Ammoncarbonat verseifte Schafwolle nach dem Waschen mit Wasser im neutralen Bade von Azofuchsin nur schlecht angefärbt wird, insbesondere aber dadurch, daß mit wässeriger Schwefelsäure behandelte Wolle nach dem gründlichen Waschen mit Wasser sich im neutralen Bade von Azofuchsin ebenfalls kräftig anfärbt. — Dieses Verhalten der Schafwolle führt also zu dem Schlusse, daß hier der Färbevorgang im Gegensatz zu den für Baumwolle wahrscheinlich gemachten Verhältnissen im wesentlichen auf c h e m i s c h e n Ursachen beruht, denn die basischen Farbstoffe benötigen der intakten sauren Atomgruppen der Schafwolle, die sauren Farbstoffe einer salzartigen Bindung der basischen Atomgruppen der Wolle, um die Faser im neutralen Bade entsprechend anzufärben. — Auch die Seide wird als eine Amidosäure aufgefaßt. Es konnten demnach bei der Seide dieselben Verhältnisse vorausgesetzt werden wie bei der Schafwolle. Um so auffallender war es, daß alle Versuche, die mit Seife entschälte und sorgfältig gewaschene und getrocknete Seide zu acetylieren, scheiterten, d. h. daß die mit den Acetylierungsmitteln behandelte Seide ein gleiches Verhalten wie die nicht behandelte Seide gegenüber den basischen und sauren Farbstoffen zeigte. Hingegen gelangte man sofort zu dem gewünschten Ergebnisse, als man Seide in ganz gleicher Weise wie bei der Schafwolle mit Alkohol und Schwefelsäure am Wasserbade eine Stunde lang erwärmte. Die gewaschene Faser färbte sich in den neutralen Bädern (im Vergleiche mit der nicht behandelten Seide):

	Ursprüngliche Seide	Mit Alkohol und Schwefelsäure behandelte Seide
von Fuchsin . . .	intensiv rot	ganz blaßrosa
von Kristallviolett .	intensiv violett	ganz blaßviolett
von Azofuchsin . .	blaßrosa	intensiv fuchsinrot

Auch bei der Seide konnte ein verändertes Verhalten der mit Bromäthyl mehrere Stunden am Wasserbade erwärmten Faser beim Färben mit den Farbstoffen gegenüber nicht behandelter Seide nicht wahrgenommen werden, d. h. auch hier gelang die Inaktivierung von aktiven Gruppen durch die Einwirkung von Halogenalkyl nicht. Dagegen konnte die inaktiv gemachte, mit Alkohol und Schwefelsäure behandelte Seide durch Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat wieder so verändert werden, daß sie sich gegenüber den Farbstoffen wie die ursprüngliche Seide verhielt. — Darnach erscheint festgestellt, daß es gelingt, durch Inaktivmachung der aktiven sauren Atomgruppen in der Wolle und in der Seide ohne Veränderung der Struktur auf dem Wege der Einwirkung üblicher Acylierungs- oder Alkylierungsmittel diese Textilfasern derartig chemisch zu verändern, daß sie von basischen Farbstoffen im neutralen Bade fast gar nicht mehr angefärbt, von sauren Farbstoffen indes im neutralen Bade kräftig angefärbt werden. Bei Baumwolle konnte ein gleicher Erfolg in keinem Falle beobachtet werden. Daraus kann man entnehmen, daß in den animalischen Fasern die aktiven sauren Atomgruppen die Farbbasen der basischen Farbstoffe chemisch binden; die basischen Atomgruppen dieser Fasern binden anderseits die Säure des basischen Farbstoffes, worin sie durch Aschenbestandteile der Fasern unterstützt werden. Die basischen Atomgruppen der animalischen Fasern sind es auch, welche direkt Säuren zu binden und festzuhalten vermögen; durch diese Eigenschaft der basischen Atomgruppen werden die animalischen Fasern befähigt, saure Farbstoffe aus neutralen Bädern aufzunehmen, d. h. die Farbsäure gegen die vorher gebundene Säure auszutauschen. Die Ergebnisse der Versuche mit animalischen Fasern sprechen also deutlich für einen chemischen Vorgang bei der Färberei dieser Fasern. Bei der Baumwolle muß jedoch der Färbevorgang wegen dem Mangel an aktiven Gruppen als eine mehr physikalische Erscheinung aufgefaßt werden.

Die Vorgänge beim Färben tierischer Faserstoffe untersuchten P. Gelmo und W. Suida (Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien, math. naturw. Kl. 114, Mai 1905). Zunächst wurden 200 cc Wasser oder absoluter Alkohol mit je 1 cc Schwefelsäure (66° Bé.) versetzt und gleiche Mengen Wolle in diesen Lösungen eine Stunde am Wasserbade warm behandelt; nach dieser Zeit wurden die Wollproben bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend daran wurde Wolle mit gleichen Lösungen wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure eine Stunde lang kalt unter Schütteln behandelt und nachher die Wolle ebenfalls schwefelsäurefrei mit kaltem destilliertem Wasser ausgewaschen. Die so behandelten Wollproben wurden dann unter ganz gleichen Bedingungen mit Parafuchsin (M), Kristallviolett O (M), Azofuchsin G (B) in neutraler und Azofuchsin G (B) in essigsaurer Lösung bei 95 bis 100° ausgefärbt; in zwei Fällen wurde auch noch mit Fuchsin S (B. A. & S. F.), Säuregrün SF gelblich (B. A. & S. F.), Säureviolett 7B (B. A. & S. F.) und Patentblau V (M) in

neutraler Lösung gefärbt. Schließlich wurde mit destilliertem Wasser bis zum Farbloswerden des Waschwassers warm gewaschen:

Farbstoffe	Alkoholische Schwefelsäure, warm		Wässerige Schwefelsäure, warm	
	kalt gewaschen	heiß gewaschen	kalt gewaschen	heiß gewaschen
Parafuchsin	ungefärbt	blaß violettrosa	mittel violettrot	blaß violettrosa
Kristallviolett O	ungefärbt	blaß violett	mittel violett	blaß violett
Azofuchsin G neutral	lebhaft rot	dunkelrot	lebhaft rot	lebhaft dunkelrot
Azofuchsin G sauer	lebhaft rot	—	—	—
Fuchsin S	fuchsinrot	desgl.	desgl.	desgl.
Säuregrün SF gelblich	lebhaft gelbgrün			
Säureviolett 7B	lebhaft violett			
Patentblau V	lebhaft grünblau			

Farbstoffe	Alkoholische Schwefelsäure, kalt	Wässerige Schwefelsäure, kalt
Parafuchsin	blaß violettrosa	blaß violettrosa
Kristallviolett O	violett	kräftig violett
Azofuchsin G neutral	blaß rosa	blaß rosa
Azofuchsin G sauer	dunkel braunrot	dunkel braunrot

Das Anfärbevermögen für basische Farbstoffe wird im allgemeinen durch Behandlung der Wolle mit Schwefelsäure und folgendem Waschen stark herabgesetzt, jenes der sauren Farbstoffe in neutraler Lösung wesentlich erhöht. Indes hat auch die Art des Waschens der mit Schwefelsäure behandelten Wollen einen Einfluß auf die Färbungen mit den genannten Farbstoffen, insofern als heißes Waschen das Anfärbevermögen der mit alkoholischer Schwefelsäure behandelten Wolle für basische Farbstoffe etwas erhöht, das Anfärbevermögen der mit wässeriger Schwefelsäure behandelten Wolle für dieselben Farbstoffe etwas herabsetzt. Bei sauren Farbstoffen wird das Anfärbevermögen der mit alkoholischer oder mit wässeriger Schwefelsäure behandelten Wolle durch

heißes Waschen vor dem Färben wesentlich erhöht. Jedenfalls gelingt die Färbungsverhinderung für basische Farbstoffe bei der mit Alkohol und Schwefelsäure behandelten Wolle am besten und dauerhaftesten. Kalte Behandlung mit alkoholischer oder wässeriger Schwefelsäure und folgendes kaltes Auswaschen verhindert das Anfärben von sauren Farbstoffen in neutraler Flotte, so daß in der Kälte die Schwefelsäure von der Wolle in anderer Weise gebunden wird als bei heißer Behandlung. Bezüglich der basischen Farbstoffe lassen die Versuche in diesem Falle keinen sicheren Schluß zu; dagegen befördert die warme Behandlung der Wolle mit Schwefelsäure auch das direkte Anfärbevermögen von Alizarinrot S (B. A. & S. F.) und Anthracenblau WG (B. A. & S. F.) auf ungebeizte Wolle. Daß die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure eine sehr intensive auf das Färbevermögen der verschiedenen Farbstoffe ist, geht daraus hervor, daß beim direkten Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure zum neutralen Färbebade das Aufgehen der basischen Farbstoffe sehr stark herabgesetzt, das Aufgehen der sauren Farbstoffe stark gefördert wird. — Aus den Versuchen geht hervor, daß die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Wolle die basischen Bestandteile dieser Textilfaser neutralisiert, wodurch beim Färben mit basischen Farbstoffen die Säure dieser Farbstoffe keine Absättigungsmöglichkeit besitzt, ein Anfärben daher nicht gut möglich ist. Das Anfärben von sauren Farbstoffen auf der mit Schwefelsäure behandelten und gewaschenen Wolle ist auf doppelten Austausch zurückzuführen. — Die Wirkung der Salzsäure ist analog jener der Schwefelsäure. Die basischen Farbstoffe werden nicht angefärbt, während das Azofuchsin in neutraler oder saurer Flotte kräftig anfärbt. Auch hier wirkt alkoholische Salzsäure besser farbverhindernd bez. farbstärkend als wässerige Salzsäure, auch hier wirkt Salzsäure, dem Färbebade für unbehandelte Wolle zugesetzt, stark farbhindernd für basische, farbstärkend für Säurefarbstoffe. — Es ist gleichgültig, ob man die Wolle warm in wässeriger oder alkoholischer Flüssigkeit mit Essigsäure vorbehandelt, wenn man nur nachträglich gründlich mit destilliertem Wasser wäscht; die Wolle färbt sich stets in gleicher Weise in neutralen Bädern der basischen Farbstoffe wie unbehandelte Wolle stark, in neutralen Bädern von Azofuchsin nur sehr schwach an. Nur wenn man die Essigsäure beim Färben von unbehandelter Wolle dem Färbebade direkt hinzusetzt, äußert dieselbe eine färbeverhinderde Wirkung für basische, eine farbstärkende Wirkung für Säurefarbstoffe. — Weinsäure nimmt bezüglich ihrer Wirkung auf Wolle und ihr Anfärbevermögen eine Mittelstellung zwischen den Mineralsäuren und Essigsäure ein, indem die mit Weinsäure behandelte Wolle nach dem Waschen mit destilliertem Wasser sowohl von basischen als auch von Säurefarbstoffen in neutraler Flotte in mittlerer Intensität angefärbt wird. — Die saure Natur der Wolle bedingt die Möglichkeit der Bildung von Metallsalzen derselben, also die Aufnahmsfähigkeit von Alkalien bez. Metalloxyden. Wenn daher Behandlungen von Wolle mit kohlensauren Alkalien oder Säuren erfolgen oder selbst die Behandlung

der Wolle in mehr oder weniger hartem Wasser geschieht, ist Gelegenheit zur Bilduug solcher Salze gegeben. Solche Wollen werden natürlicherweise bei ihrer Verwendung in der Färberei sich anders verhalten als reine Wollen, welche ihre sauren Gruppen nicht durch Basen abgesättigt haben. Diesem Umstande dürfte das verschiedene Verhalten von Wollsorten in der Färberei zuzuschreiben sein und andererseits läßt es dieser Umstand begreiflich erscheinen, daß die verschiedenen Wollsorten zur Neutralisation ihrer gebundenen Metalloxyde bez. Absättigung ihrer eigenen basischen Gruppen sehr verschiedene Mengen von Säuren benötigen werden. Hierdurch findet auch die Tatsache ihre Erklärung, daß die Ansichten über die Menge der beim Färben von Wolle mit sauren Farbstoffen notwendigen Säuremengen sehr schwanken und meistens angegeben wird, daß zum Hervorbringen einer gesättigten Färbung viel mehr Säure nötig ist, als zum Freimachen der Farbsäure aus dem Farbsalze notwendig erscheint. — Es wurden aus zwei vollständig reinen Produkten, dem Kristallponceau und Litholrot R, beide kristallisierte reine Substanzen und frei von Chlor, die entsprechenden Farbsäuren durch reine rauchende Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die entstandenen Niederschläge wurden mit konzentrierter Salzsäure (Kristallponceau) oder mit Wasser (Litholrot) gründlich gewaschen und dann am Wasserbade vollständig getrocknet. Mit diesen chlorfreien Farbsäuren und steigenden Mengen Schwefelsäure wurden nun parallel mit ein und derselben Wolle Färbeversuche ausgeführt, welche ergaben, daß durch einen Zusatz von Säure die Intensität der Färbung nicht im geringsten zugenommen hatte und daß die reine Farbsäure ohne irgend welche Zusätze vollständig ausreicht, die Maximalintensität der Färbung hervorzubringen. — Zur Untersuchung der Wirkung von Alkali auf Schafwolle wurde diese $^3/_4$ Stunden lang mit einer $^1/_{10}$proz. alkoholischen Kalilösung am Wasserbade erhitzt; dann wurde die Wolle rasch zweimal mit Alkohol und dann so lange mit destilliertem Wasser kalt gewaschen, bis nach sechsstündigem Liegenlassen im Waschwasser das letztere keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Die Wolle wurde in neutraler Flotte, mit Azofuchsin G in schwach essigsaurer, mit Fuchsinbase in stark ammoniakalischer Lösung gefärbt und sodann gründlich warm gewaschen. Ein Teil der mit alkoholischer Kalilösung behandelten Wolle wurde vor dem Färben durch einige Stunden in mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuertes Wasser eingelegt, hierauf bis zum Aufhören der sauren Reaktion gewaschen und in Benzopurpurin 6 B in neutralem Bade ausgefärbt; die erzielten Färbungen waren, parallel neben solchen auf unbehandelter Wolle, folgende: siehe Tabelle S. 490.

Die beiden letztgenannten Farbstoffe, Benzopurpurin 6B und Bordeaux extra, färben besonders lebhaft in alkalischem Bade an. Dieses tritt auch bei der mit alkoholischem Kali behandelten Wolle ein, woraus geschlossen werden kann, daß die Wolle in der Tat Alkali aufgenommen hat, welches auch gegenüber schwächeren Säuren festgehalten wird. Eine spezifisch andere Wirkung der alkoholischen Kalilauge gegenüber

Farbstoffe	Alkohol. Kali, heiß behandelte Wolle	Alkohol. Kali und mit Essigsäure nachbehandelte Wolle	Unbehandelte Wolle
Parafuchsin	normal fuchsinrot	—	—
Kristallviolett	normal tiefviolett	—	—
Azofuchsin neutral	ungefärbt	—	—
Azofuchsin sauer	tief braunrot	—	—
Fuchsinbase, ammoniakalische Lösung	fuchsinrosa	—	fuchsinrosa
Benzopurpurin 6B neutral	lebhaft rotorange	lebhaft rotorange	hell lachsfarben
Bordeaux extra neutral	lebhaft violettrot	—	blaß violettrot

der wässerigen konnte also nicht beobachtet werden. — Es wurde nun versucht, andere wasserentziehende Mittel, z. B. Chlorzink, in $^1/_{10}$proz. wässeriger oder alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Wasserbad auf Schafwolle einwirken zu lassen. Die in üblicher Weise dann gewaschene und ausgefärbte Wolle ergab in der Tat einen merklichen Unterschied in den Färbungen, je nachdem die Wolle in alkoholischer oder wässeriger Chlorzinklösung behandelt worden war, und zwar im Sinne der Wirkung der wässerigen und alkoholischen Mineralsäuren. Die mit alkoholischer Chlorzinklösung behandelte Wolle ergab mit basischen Farbstoffen eine geringere, mit Azofuchsin G in neutraler Lösung eine bessere Färbung gegenüber der mit wässeriger Chlorzinklösung behandelten Schafwolle. — Da quantitative Beizversuche mit Aluminium-, Chrom- und Eisenoxydulsulfat nicht durchgeführt werden konnten, wurde Wolle eine Stunde lang mit den $^1/_{10}$ molekularen Lösungen von Aluminium-, Chrom- und Eisensulfat gekocht, hierauf die Faser bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit destilliertem Wasser gewaschen und in Alizarinrot S oder Anthracenblau WG ausgefärbt. Die Proben wurden dann noch 5 Minuten im schwachen Seifenbade bei 80° geseift und dann gewaschen. Hierbei ergab sich, daß die verschiedenen Färbungen auf mit Chromsulfat gebeizter Wolle keinerlei Verschiedenheiten aufwiesen, daß hingegen bei der mit Aluminiumsulfat gebeizten Wolle durch die vorherige Behandlung, gleichgültig, ob dieselbe in Alkohol oder Wasser vorgenommen wurde, ein kräftigeres Aufziehen, bei der mit Eisensulfat gebeizten Wolle durch die Vorbehandlung mit Schwefelsäure ein schwächeres Aufziehen der Farbstoffe gegenüber der nicht mit Säure behandelten, aber gebeizten Wolle zu konstatieren war. — Um die

Wirkung dieser einzelnen Beizen auf die gewöhnlichen basischen und sauren Farbstoffe kennen zu lernen, wurden die gebeizten Wollen vergleichsweise mit ungebeizten Wollen in neutralen Bädern dieser Farbstoffe ausgefärbt, wobei sich ergab, daß die mit Aluminiumsulfat gebeizte Wolle das Aufgehen der basischen Farbstoffe verhindert, dagegen jenes des Azofuchsins besonders verstärkt. Behandelt man so mit Aluminiumsulfat gebeizte Wolle mit einer verdünnten Ammoncarbonatlösung, so schlägt die Wirkungsweise gegenüber den Farbstoffen wieder in entgegengesetzter Weise um, indem die basischen Farbstoffe stark, das Azofuchsin fast gar nicht anfärben. Genau dieselben Verhältnisse ergeben sich beim Anfärben von mit Chromsulfat oder mit Eisensulfat gebeizter, sonst unbehandelter Wolle in den Säure- und basischen Farbstoffen. Auch das Verhalten von mit Aluminiumsulfat gebeizter, sonst unbehandelter Wolle gegenüber den in Säurefarbstoffe übergeführten basischen Farbstoffen ist ähnlich jener der mit Säuren allein behandelten Wolle; beim Ausfärben mit diesen Farbstoffen in neutraler Flotte werden sie alle kräftig von der Faser aufgenommen. — Um die Wirkung anderer, sonst schwächer wirkenden Säuren in Form ihrer neutralen Aluminiumsalze auf Wolle kennen zu lernen, wurde unbehandelte Wolle wieder eine Stunde lang mit $^1/_{10}$ molekularen Lösungen von Aluminiumacetat oder Aluminiumtartrat kochend behandelt, die Wolle hierauf gründlich bis zum Aufhören der sauren Reaktion gewaschen und dann wieder in den verschiedenen Farbstoffen ausgefärbt, wobei zu bemerken ist, daß die Alizarinfärbungen wieder schwach geseift wurden:

Farbstoffe	Aluminiumacetat	Aluminiumtartrat
Alizarinrot S	gelblich krapprot	tief rotorange
Kristallviolett O	blaßviolett	blaßrot
Azofuchsin G neutral	blaßrosa	tief violettrot
Azofuchsin G sauer	violettrot	tief violettrot
Fuchsin S	lichtrosa	fuchsinrot
Säuregrün SF gelblich	lichtgrün	lebhaft gelbgrün
Säureviolett 7B	mittel blauviolett	lebhaft violett
Patentblau V	licht meergrün	lebhaft grünblau

Bei der mit Aluminiumacetat gebeizten und gewaschenen Wolle könnte man annehmen, daß die sauren Gruppen der Wolle durch Aluminiumhydroxyd abgesättigt sind, während die basischen Gruppen mit Essigsäure abgestumpft wurden; unter Berücksichtigung des Verhaltens der Essigsäure bei den Versuchen mit Säuren und Wolle allein müßte indes die Essigsäure so lose gebunden erscheinen, daß sie durch das

Waschen mit Wasser entfernt werden muß, so daß schließlich wohl die sauren Gruppen der Wolle abgestumpft, die basischen jedoch erhalten geblieben sind, der ganze Charakter der so behandelten Wolle also ein basischerer geworden ist. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzung müßte ein Auffärben von basischen Farbstoffen nach der Färbetheorie der einfachen Salzbildung nicht zu stande kommen können, während andererseits der basische Charakter der nunmehr vorliegenden Wolle auch das Aufgehen von sauren Farbstoffen in neutraler Flotte verhindern müßte, daß also eine solche Wolle zum Färben mit direkten (nicht Beizen-) Farbstoffen einfach nicht brauchbar wäre. Dies ist auch, wie die Versuche gelehrt haben, der Fall. — Um das Verhalten der verschiedenen Zersetzungsprodukte der Schafwolle gegenüber Farbstoffen und Beizen kennen zu lernen, wurde eine Reihe Amidosäuren zunächst dahin geprüft, ob deren wässerige Lösungen mit Lösungen von $^1/_{10}$ molekularem Aluminiumsulfat oder Tannin in der Kälte oder in der Wärme Niederschläge zu liefern im stande sind. Hierbei wurden die Verhältnisse so gewählt, daß die Amidosäuren im Überschuß vorhanden waren. Es ergaben nun mit Aluminiumsulfat bei Kochhitze: a) keine Fällungen: Glykokoll, Alanin, p-Amidobenzoesäure; b) eine schwache Trübung: Leucin; c) deutliche Fällungen: Tyrosin, Asparagin und Anthranilsäure. Tanninlösung erzeugte nur in der Tyrosinlösung eine schwache Trübung. — Mit den neutralen Lösungen von Kristallviolett O, Parafuchsin, Kristallponceau und Azofuchsin G, sowie mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösungen von Kristallponceau oder Azofuchsin ergaben Glykokoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure keine Fällungen; auch schieden sich hierbei aus konzentrierten Lösungen die schwer löslichen Amidosäuren (Tyrosin, Leucin) beim Abkühlen der Flüssigkeit in farblosen Kristallen wieder ab. Hingegen ergaben sämtliche drei Amidobenzoesäuren in konzentrierter Lösung kristallinische, intensiv gefärbte Niederschläge mit den neutralen Lösungen von Kristallviolett O oder Parafuchsin, sowie mit den schwach essigsauren Lösungen von Azofuchsin G. Diese Niederschläge lösen sich in mehr Wasser oder Alkohol wieder auf; auch kann man schön gefärbte Kristallisationen erzeugen, wenn man heiß gesättigte Lösungen derselben Amidosäuren mit den genannten Farbstofflösungen färbt und die Flüssigkeit hierauf abkühlen läßt. — Setzt man den neutralen Azofuchsinfärbebädern je 0,2 bis 0,5 g der verschiedenen Amidosäuren zu und versucht in diesen Färbebädern durch 20 Minuten kochend gleiche Mengen Wolle anzufärben, so findet bei den Proben mit den aliphatischen Amidosäuren und auch Tyrosin ein Aufgehen des Farbstoffes nicht statt, bei den Proben mit Amidobenzoesäuren sowie auch mit Amidosalicylsäure kommt eine kräftige Färbung zu stande. Trotzdem alle Amidosäuren gegenüber den gewöhnlichen Indikatoren sich als neutral erwiesen, tritt doch beim Anfärben die saure Wirkung der Amidobenzoesäuren gegenüber den aliphatischen Amidosäuren und dem Tyrosin hervor. — Ferner ergab sich, daß Pepton in wässeriger, filtrierter Lösung mit den neutralen Lösungen basischer

Farbstoffe und mit der Lösung von Azofuchsin nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure gefärbte Niederschläge ergab, welche sich in heißem Wasser auflösen und beim Erkalten dann wieder abscheiden, während Leim keinerlei Fällung in den Farbstofflösungen hervorbrachte. Setzt man Pepton oder Leim den neutralen Farbflotten zu und färbt in denselben Wolle aus, so wird die Wolle durch die basischen Farbstoffe intensiv, durch Azofuchsin bei neutraler Flotte fast gar nicht, in schwach essigsaurer Flotte jedoch intensiv angefärbt; da nun in den Pepton enthaltenden Farbflotten gleich anfangs Niederschläge entstanden waren und diese befürchten ließen, daß die Wolle diese Niederschläge nur äußerlich aufnimmt, so wurden die gefärbten Wollproben dann noch einem 10 Minuten langen, schwachen Seifen unterworfen, wobei die mit basischen Farbstoffen gefärbten Wollproben etwa 50 Proz. der Färbung verloren, während die mit Azofuchsin in saurer Lösung erhaltenen Färbungen gar nicht gelitten hatten. Daraus geht hervor, daß Peptone im Färbebade bei basischen Farbstoffen nur ein unechtes Färben, bei sauren Farbstoffen in neutraler Flotte gar keine Färbung (keine Säurewirkung), in schwach saurer Flotte jedoch die normale echte Färbung zu stande kommen lassen. — Damit wäre nachgewiesen, daß das beim Färben von Schafwolle in der Flotte sich bildende peptonartige Spaltungsprodukt nicht nur das unechte Aufgehen von basischen Farbstoffen, sondern damit im Zusammenhange auch das Abreiben so gefärbter Wollproben verursacht. Eine Säurewirkung kommt jedoch dem Pepton nicht zu. — Die sich beim Kochen von Wolle mit Wasser oder mit verdünnten Säuren bildenden löslichen Zersetzungsprodukte derselben zeigen rein abgeschieden alle Reaktionen eines Peptons und wird durch deren Bildung manche Erscheinung in der Färberei der Wolle verständlich. — Wolle wurde in neutraler Flotte von Azofuchsin G 4 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die Wolle war nicht wesentlich angefärbt worden. Als man die klar filtrierte Flotte nach dem Einengen mit Essigsäure schwach ansäuerte, fiel ein intensiv rot gefärbter Niederschlag aus. — Demnach findet bei den Vorgängen des Färbens der Schafwolle eine allmählich fortschreitende Hydratation dieses eiweißähnlichen Körpers statt und dies ist um so mehr der Fall, wenn in Gegenwart der die Hydratation befördernden Mineralsäuren gearbeitet wird. Durch diese fortschreitende Hydratation findet unter Gewichtsverlust der Wolle eine fortwährende Aufschließung und Neubildung chemisch aktiver Gruppen statt. Dieser Vorgang kann sich so lange fortsetzen, bis die Wolle vollständig in Lösung gegangen ist. Der Hydratationsvorgang würde nach den gemachten Beobachtungen so verlaufen, daß sich jeweilen noch komplizierter zusammengesetzte, aber bereits in Wasser lösliche Gruppen (peptonartige Körper) neben den letzten Spaltungsprodukten (Amidosäuren) bilden, von welchen die ersteren in Abwesenheit von Säuren schädigend auf die Echtheit der Färbungen wirken. In diesem Sinne kann die Anwesenheit eines Überschusses von freier Säure nützlich wirken, ohne daß hierdurch die Farbintensität erhöht würde. — Die Auf-

schließung bez. Hydratation erscheint unter diesem Gesichtspunkte bei Schafwolle geradezu notwendig, da diese Faser bei niederer Temperatur nicht gut angefärbt wird und die höhere Temperatur gewiß die Hydratation nur befördert. — Es ist nicht unmöglich, daß die Schafwolle eine Anhydroverbindung darstellt, welche erst beim Erwärmen mit Wasser oder wässerigen Lösungen sich aufzuspalten, zu hydratisieren beginnt und hierdurch erst, aktive Gruppen erhaltend, anfärbbar wird. — Es wurde nun versucht, unbehandelte und mit wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure warm vorbehandelte und kalt gewaschene Wolle mit Azofuchsin G (Natriumsalz) und mit der reinen Säure des Kristallponceau kalt anzufärben. Die Proben mit Azofuchsin lagen 17 Stunden im Farbbade, jene mit der Säure des Kristallponceaus 5 Stunden im Färbebad. Das Resultat war nach dem Waschen mit kaltem Wasser nachstehendes (s. Tabelle). Nun wurden diese Proben gleichartig 5 Minuten beinahe

Farbstoff	Unbehandelte Wolle	Mit $^{1}/_{2}$proz. wässeriger Schwefelsäure behandelte Wolle	Mit $^{1}/_{2}$proz. alkoholischer Schwefelsäure behandelte Wolle
Azofuchsin G (Natriumsalz)	mittel gefärbt	intensiv gefärbt	intensiv gefärbt Färbebad nahezu ausgezogen)
Kristallponceau (Säure)	mittel gefärbt	intensiv gefärbt	intensiv gefärbt

kochend geseift, alle Proben auf unbehandelter oder mit wässeriger Schwefelsäure vorbehandelter Wolle wurden nahezu vollständig entfärbt, während die mit alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelte und gefärbte Wolle ihre Färbung in lebhaftester Weise festgehalten hatte. — Es wurde mit alkoholischer Schwefelsäure und mit wässeriger Schwefelsäure vorbehandelte Wolle und nicht vorbehandelte Wolle parallel in den Farbsäuren von Echtrot A, Alizaringelb GGW sowie in Orange II (Natriumsalz) kochend ausgefärbt und die entstandenen Färbungen in gleicher Weise einem Seifen bei 90 bis 95° unterworfen. Die unbehandelte Wolle wurde unter Zusatz von normalen Mengen an Schwefelsäure ausgefärbt. Nach dem Ausfärben erschienen sämtliche Wollproben intensiv gefärbt. Nach der Seifenbehandlung indes erschienen nur die Proben, welche auf mit alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelter Wolle ausgeführt wurden, intensiv gefärbt, während die Proben mit nicht vorbehandelter Wolle oder jene, welche mit wässeriger Schwefelsäure behandelt worden waren, die Färbung nahezu vollständig verloren. Hieraus ergibt sich, daß die Vorbehandlung der Schafwolle mit Alkohol und Schwefelsäure eine chemische Veränderung der Schafwolle bewirkt, infolge welcher eine viel festere Bindung der Farbsäuren zu stande kommt; diese Vorbehandlung der Wolle macht also die auf derselben mit Säurefarbstoffen erzeugten Färbungen, ohne Rücksicht auf den an-

gewendeten Farbstoff selbst, walkechter. Ob diese Veränderung der chemischen Eigenschaften der Wolle auf einer Veresterung der Carboxylgruppe oder auf einer inneren Anhydrisierung (vielleicht Laktonbildung) beruht, kann vorläufig nicht entschieden werden. Es hat indes den Anschein, daß die Wolle durch diese Behandlung ihrer sauren Eigenschaften mehr oder weniger beraubt würde, wodurch sie basischer und besonders befähigt würde, Mineralsäuren kräftig festzuhalten. Eine solche salzartige Verbindung würde sich mit den gewöhnlichen basischen Farbstoffen nicht weiter unter Bildung einer gefärbten Faser umsetzen, hingegen mit den Natriumsalzen der Farbsäuren unter Entstehung von Natriumsalzen der Mineralsäuren und Farbsäureverbindungen der Wolle vereinigen. Dies würde auch die Stabilität der auf diesem Wege erzeugten Färbungen erklären, gleichwie die Beständigkeit von Salzen der Amine eine größere sein wird wie diejenigen der Salze der Amidosäuren.

Färben mit Katigenfarbstoffen. Nach A. Busch (Färbz. 1905, 36 u. 371) lassen sich sämtliche Katigenfarbstoffe kalt färben, jedoch fällt die größte Zahl derselben heller aus als bei einer Färbetemperatur von 60 oder 90°. Für das Färben bei 30° eignen sich besonders Katigenindigo und am besten Katigendunkelblau R extra. Letzteres fällt sogar beim Färben auf lauwarmer Flotte wesentlich reiner aus. Wenn nun auch andere Farbstoffe bei 30° mehr oder weniger hellere Färbungen geben, so bleibt doch als wesentlicher Vorteil die Schonung des Materials und eventuell bessere Egalität bestehen. — Beim Färben bei 60° werden im allgemeinen dunklere Töne als bei 30° erreicht. Eine Anzahl Farbstoffe zeigen annähernd die gleiche Tiefe wie beim Färben bei 90°; manche fallen bei 60° sogar ebenso tief, aber lebhafter aus. Letzteres trifft besonders bei den Katigenindigo zu. — Die Katigenschwarz fallen durchgängig bei 90° am vollsten und blumigsten aus. In vielen Fällen kann auch das Färbeverfahren bei 60° genügen, während das bei 30° nur bei wenigen Marken unter wesentlich konzentrierteren Ansatzbädern zum Ziele führt. Bei letzterer Temperatur eignen sich aber sämtliche Katigenschwarz sehr gut zum Färben von Grautönen.

Das Färben von Geweben, welche aus Wolle, Seide und Baumwolle bestehen, beschreibt A. Busch (Färbz. 1905, 161); desgleichen walkechtes Rot und Orange für Wolle (das. S. 273).

Das Färben der Baumwolle mit Türkischrot bespricht ausführlich F. Beltzer (Rev. color. 1904 S. 99 u. 294), A. Sansone (das. S. 321) Monobromindigo in Färberei und Druck.

Die Behandlung der Seide vor und nach dem Färben bespricht G. H. Hurst (J. Dyers 1905, 99), — Jenkel (Färbz. 1905, 97) die Seidenfärberei, besonders das Beschweren der Seide.

Walkechte gelbe Wollfarbstoffe. Nach G. Richter (Färbz. 1905, 86) wurde Gelbholz hauptsächlich durch das Vorwärtsschreiten der Einbadfärberei zurückgedrängt, während es bei der Zweibadfärberei (Chromsud), und zwar hauptsächlich zum Nuancieren von

Blauholzschwarz, immer noch genügende Verwendung findet. Allerdings ist es auch in der Zweibadfärberei durch die neueren Produkte übertroffen und teilweise verdrängt worden. Den einen Vorzug bietet Gelbholz, daß es, als Nuancierungsfarbstoff angewandt, der kochenden Flotte zugesetzt werden kann. Fehlt einem Braun auf loser Wolle, Garn oder Stückware etwas gelber Ton, so wird mit dem Holze schneller und leichter getönt, als z. B. mit Anthracen- oder Chromgelb. Gelbholz ist nicht säureecht, auch nicht so walkeckt wie z. B. Anthracengelb C und steht bez. der Lichtechtheit weit hinter den in Frage kommenden künstlichen Produkten. Als Ersatzprodukte spielen die verschiedenen Anthracengelb, Diamantflavin, Chromgelb, Beizengelb u. a., die sich nach der Ein- sowie auch Zweibadmethode färben lassen, eine große Rolle.

Überfärbeechte Baumwollfarben. Nach G. Richter (Färbz. 1905, 147) sind die meisten basischen Farbstoffe gut überfärbeecht, wenn sie nach dem Ausfärben nochmals auf Tannin und Brechweinstein oder Antimonsalz zurückgenommen werden. — Man tanniert je nach Tiefe der Färbung mit 2 bis 6 Proz. Tannin, geht mit dem Garn bei ungefähr 60° ein und läßt es 3 bis 4 Stunden in dem erkaltenden Bade. Hierauf fixiert man das Tannin mit ungefähr der Hälfte Brechweinstein oder Antimonsalz in kaltem Bade während 1/2 Stunde, spült sehr gut und färbt aus. Ein gründliches Spülen ist erforderlich, um etwa nicht fixiertes Tannin, das abreibende Färbungen verursachen würde, zu entfernen. Bei dunklen Färbungen wird an Stelle des Tannin auch Sumach verwendet. Das Ausfärben geschieht unter Zusatz von Essigsäure oder Alaun. Es wird möglichst lauwarm eingegangen und die Flotte, nachdem der Farbstoff ganz oder ziemlich ganz ausgezogen ist, auf ungefähr 80° erhitzt. Um Unegalitäten zu vermeiden, wird der Farbstoff auf mehreremale zugesetzt. Die Nachbehandlung mit Tannin (oder Sumach) geschieht auf kaltem Bade während ungefähr 1 Stunde, die mit Brechweinstein in 10 bis 15 Minuten; es wird die Hälfte der zuerst angewandten Tannin-Brechweinsteinmengen benutzt.

Färbereien für Schwefelfarbstoffe. Nach Bericht der sächsischen Fabrikaufsicht für 1904 wurden folgende Bestimmungen verfügt:

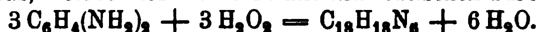
1. Beim Kochen der Farbflotte ist der Bottich oder Kessel mit einem in Soda getränkten Packtuch zu überdecken, so daß die entstehenden Dämpfe und freiwerdenden Gase nicht unmittelbar in die Umgebung gelangen können.
2. Die Schwefelfarbenabwässer dürfen nicht mit säurehaltigen anderen Abwässern gemengt beziehentlich zusammengeleitet werden.
3. Den in einen Klärbottich geleiteten Farbabwässern ist eine Lösung von Eisenvitriol unter fortwährender inniger Mischung durch Umrühren so lange zuzuführen, bis sie geruchlos werden.
4. Zur Beschleunigung der Klärung, Beseitigung der Überschüsse an Eisenvitriol und Behebung einer sauren Reaktion sind noch genügende Mengen Kalkmilch zuzusetzen.
5. Die Mischung bleibt stehen, bis sie genügend geklärt ist und wird dann abgelassen; jedoch so, daß das ausgefällte Schwefeleisen und die übrigen mechanisch niedergeschlagenen Rückstände durch einen Filter zurückgehalten werden.

Die Herstellung von Melange auf Hutstumpen geschieht nach E. Sommer (Färbz. 1905, 165) durch Ätzen mit Heraldit von Casella. Man geht mit der genetzten Ware lauwarm ein, treibt innerhalb 30 bis 40 Minuten auf Kochhitze und läßt eine Stunde kochen. Bei tieferen Färbungen wird hierauf zur besseren Erschöpfung des Bades etwas Weinsteinpräparat oder Schwefelsäure nachgesetzt und noch 20 bis 30 Minuten gekocht. Leicht gewalkte oder mit Seife gewalkte Stumpen werden direkt unter Zusatz von 1 bis 1,5 Proz. Schwefelsäure angefärbt. Zum Buntätzen werden z. B.:

20	bis	50	g	Farbstoff in
400	„	370	cc	Wasser gelöst,
200	„	180	g	Britishgum gekocht und während des Abkühlens
400			„	Hyraldit W eingerührt und das Ganze durch ein feinmaschiges Sieb getrieben.
1000				

Die Ätzmasse wird auf die Hüte mittels Bürsten aufgetragen, die Stumpen dann leicht getrocknet und während etwa 5 Minuten mit möglichst heißem und trockenem Dampf bei geringem Überdruck gedämpft. — Bei den blauen und grünen zum Buntätzen verwendeten Farbstoffen empfiehlt es sich, nach erfolgtem Dämpfen schwach zu chromieren, indem man die Stumpen durch eine kalte Lösung von 0,25 g Chromkali im Liter nimmt, um die Buntätze leichter zu entwickeln. Hierauf wird leicht gespült und getrocknet.

Färben von Rauchwaren mit Ursol D oder p-Phenylendiamin. Nach E. Erdmann (Z. angew. 1905, 1377) geht die farblose Base durch Oxydation in einen dunkeln Farbstoff über. Man kann den Farbstoff rein darstellen, wenn man eine 2,5proz. lauwarme Lösung von p-Phenylendiamin in Wasser mit etwa dem halben Volumen Wasserstoffsuperoxydlösung (3proz. versetzt). Da die technische Wasserstoffsuperoxydlösung mehr oder weniger sauer reagiert, so fügt man der p-Phenylendiaminlösung vorher ein wenig Soda hinzu. Kurze Zeit nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds scheiden sich braunschwarze Kristallnädelchen aus, welche identisch sind mit dem basischen Farbstoff:



$$3\,C_6H_4(NH_2)_2 + 3\,H_2O_2 = C_{18}H_{18}N_6 + 6\,H_2O.$$

Um nachzuweisen, ob eine Haar- oder Pelzprobe mit Ursol gefärbt ist, behandelt man sie mit heißer verdünnter Salzsäure (1 T. konz. Salzsäure, 4 T. Wasser). Dadurch wird zunächst braune Farbe abgezogen. Kocht man jetzt die Lösung einige Minuten, so geht die braune Farbe in ein mehr oder weniger reines Kirschrot über. Die filtrierte und abgekühlte Lösung ist diazotierbar, wobei die kirschrote Farbe in Gelbbraun umschlägt; die entstandene Diazoverbindung läßt sich mit β-Naphtoldisulfosäure zu einem intensiven violetten Farbstoff kuppeln, welcher sich leicht aussalzt und dann auf einem eingetauchten Streifen Filtrierpapier blau erscheint. — Es werden zum Färben der Rauchwaren wässerige Lösungen des p-Phenylendiamins in verschiedener Konzentration, von 0,4 g bis zu 20 g im Liter, mit so viel Wasserstoffsuperoxyd versetzt,

daß auf 1 g feste Base 12 bis 15 g der im Handel gebräuchlichen 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung kommen; mit dieser Mischung werden die zugerichteten Felle entweder nur gestrichen, oder sie werden in die Lösung ganz eingetaucht. Die Felle werden bei 25 bis 30° auf dem Trockenboden getrocknet. — Zur Erzielung verschiedener Färbungen dient die geringere oder stärkere Konzentration der Lösung bez. wiederholte Behandlung der Felle mit dieser Lösung; ferner Zusatz von p-Amidophenol, dem sogenannten Ursol P, welches für sich allein oxydiert rotbraune Färbungen liefert, oder auch von o-Amidophenol (Ursol 2 G), welches eine gelbbraune Oxydationsfarbe gibt, endlich die Kombination von Ursolfarben mit Holzfarben. So wird z. B. ein schönes Schwarz erzeugt durch Grundieren mit Ursol D und Überfärben mit Pflanzenfarben. — Der Pelzfärber sucht mit Vorliebe die natürlichen Farben der am meisten geschätzten Pelztiere nachzuahmen. So wird scheinbar das Fell des Murmeltieres zum Zobel umgewandelt oder zum schwarzen Skunks, die Bisamratte wird zum Nerz oder auch zur Robbe, da nach Kurzscheren der Haare und Dunkelfärben ihr Fell dem sammetartigen Sealskin ähnlich ist. Der weiße Hase wird zum Steinmarder oder amerikanischen Zobel; das Eichhörnchen, dessen Winterfell „Feh" genannt wird, wird zum russischen Zobel umgemodelt, und das weiße Kaninchenfell geht nach entsprechender Bearbeitung massenhaft nach Paris als künstlicher Hermelin. — Die Arbeiter und Beamten der betreffenden Färbereien hatten an gesundheitsschädigenden Wirkungen des p-Phenylendiamins zu leiden. Diese bestanden in Reizungen der Haut bei direkter Berührung mit den Lösungen der Base, in Ekzemen, welche nicht nur lokal, sondern gelegentlich auch an anderen, von der Berührungsstelle weitab liegenden Hautstellen des Körpers auftraten, andererseits in asthmatischen Beschwerden, Magenaffektionen und Augenentzündungen, d. h. Reizungserscheinungen, welche auf eine Einwirkung flüchtiger Dämpfe schließen lassen, deren Bildung bei dem Oxydationsprozesse des p-Phenylendiamins anzunehmen ist. — Es wurde nun festgestellt, daß sich bei der Oxydation von p-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung zunächst stets Chinondiimin bildet, welches sich entweder nach einiger Zeit zu Farbstoff polymerisiert oder aber durch stärkere Oxydation weiter in Kohlensäure, Ammoniak und ein wenig Blausäure gespalten wird. Das Chinondiimin ist ein Zwischenprodukt, welches bei dem Verfahren der Ursolfärberei und auch im lebenden Organismus bei der Oxydation von p-Phenylendiamin auftritt. Die Eigenschaften dieses Zwischenproduktes sind wichtig für das Verständnis der physiologischen Wirkungen des p-Phenylendiamins. — Schon am Geruche des Chinondiimins oder seines Chlorhydrates erkennt man, daß es sich hier um einen scharfen, die Schleimhäute stark reizenden Stoff handelt. In der Tat übt diese Substanz, welche auch etwas flüchtig ist, außergewöhnlich heftige lokale Reizwirkungen auf alle Schleimhäute aus, mit denen sie in Berührung kommt. Wenige Zehntel Gramm, in den leeren Magen eines Tieres gebracht, bewirken eine derartige Schwellung und Entzündung

der Magen- und Darmschleimhaut, daß das Tier binnen kurzem daran zu grunde geht. Im Körper polymerisiert sich das Chinondiimin teilweise zu Farbstoff und färbt dadurch die Gewebe braun. — Auf die ätzende Wirkung dieses Stoffes ist die Fähigkeit der Phenylendiaminlösungen zurückzuführen, bei Berührung mit der Haut Ekzeme zu bilden; auf Reizung durch Chinondiimin sind aber auch die Augenentzündungen, die asthmatischen Beschwerden, die Störungen von seiten des Magens, Appetitlosigkeit und Abmagerung, zurückzuführen, worunter Arbeiter in den Rauchwarenfärbereien zu leiden haben, wenn sie p-Phenylendiaminstaub einatmen oder sich Dämpfen von Chinondiimin aussetzen. — Vollständig verschwinden sollten aus dem Handel unbedingt alle Mittel zum Färben menschlichen Haares, welche p-Phenylendiamin enthalten, die Haarfärbemittel „Juvenia", „Juvenil", „Fo", „Mixture Venitienne", oder wie sie sonst heißen mögen. Denn hier fällt schwer ins Gewicht, daß eine giftige Substanz dem Laien in die Hand gegeben wird, meist mit Versicherungen der vollständigen Unschädlichkeit, und daß der Gebrauch jener Mittel eine Berührung der p-Phenylendiaminlösung mit Kopf- und Gesichtshaut unvermeidlich macht. — Hingegen ist für die Rauchwarenindustrie der Umstand von Bedeutung, daß der fertige aus p-Phenylendiamin auf dem Haare erzeugte Farbstoff, welcher natürlich kein unverändertes Diamin mehr enthalten darf, unschädlich ist; man kann ihn grammweise ohne schädliche Folgen an Kaninchen verfüttern. Es handelt sich also im wesentlichen um Schutz der Arbeiter in den Fabriken und Rauchwarenfärbereien. Den letzteren sind für die Verwendung von Ursol folgende Schutzmaßregeln zu empfehlen: 1. Die Arbeiter sind durch Handschuhe oder besser durch einzelne Gummifinger, welche der Hand eine größere Beweglichkeit lassen, vor direkter Berührung mit der p-Phenylendiaminlösung zu bewahren. Arbeiter, welche infolge einer individuellen Idiosynkrasie besondere Empfindlichkeit gegen p-Phenylendiamin zeigen, sind von dieser Beschäftigung auszuschließen. — 2. Gegen Staubeinatmung sind die Arbeiter durch Respiratoren zu schützen, welche eine Filterschicht von Watte enthalten. Diese Vorsichtsmaßregel ist besonders geboten beim Abwägen des p-Phenylendiamins, beim wiederholten Streichen von trockenen Fellen, welche bereits gestrichen waren, beim Herunterholen der gefärbten Felle vom Trockenboden. — 3. Wo sich Staub und Dämpfe vorzugsweise entwickeln können, soll für schnelle Entfernung derselben durch eine gute Ventilation gesorgt werden. So soll die Wage unter einem Abzug stehen; vor allem soll aber durch kräftige Exhaustoren der Trockenboden ventiliert werden. — 4. Die Ursollösung soll nicht zu konzentriert, sondern möglichst verdünnt angewandt, und zur Erzielung dunkler Nuancen soll lieber wiederholt gefärbt werden. — 5. Die gefärbten Felle sind von der überschüssigen Base, die event. noch in den Haaren sitzt, sorgfältig zu befreien. Dazu genügt nicht das übliche „Läutern" mit mehr oder weniger trockenen Sägespänen. Die Felle sind vielmehr längere Zeit in Wasser zu spülen, etwa in sich drehenden Trommeln, die ständig mit Wasser überrieselt

werden. Es ist im Interesse der Konsumenten unbedingt erforderlich, jede Spur unveränderten p-Phenylendiamins aus dem Pelzwerk zu entfernen.

Das Fixieren von Schwefelfarbstoffen im Druck mit Hydrosulfit-Formaldehyd beschreibt C. Favre (Ber. industr. Gesellsch. Mühlhausen 1905, 104); z. B:

Blau JPS:

1 *l* Immedialreinblaupaste,
5 „ Verdickung AGS,
1 k Hydrosulfit NF.

Zum Verschneiden dient:

3 k Solvaysoda,
5 *l* Wasser,
15 „ Lösung von gebrannter Stärke,
4 k Hydrosulfit NF.

Blau NFJ:

700 g Indigo,
800 „ Immedialreinblaupaste,
7,5 *l* Verdickung ES,
1 k Hydrosulfit NF.

Braun JJ:

2,4 k Thiogenbraun GC,
15 *l* Verdickung ES,
5 „ Gummilösung 250 im Liter,
2 k Hydrosulfit NF.

Braun JR wird nach derselben Vorschrift wie Braun JJ mit Thiogenbraun GR angesetzt, Blau NF ist mit Hydrosulfit NF fixierter Indigo.

Verdickung ES:

2,5 *l* Gummiwasser,
7,5 „ Natronlauge 50° Bé.

Verdickung AGS:

8,5 *l* in Wasser gelöste gebrannte Stärke,
7 „ warmes Wasser,
7,5 „ Natronlauge 20° Bé.

Zur Entwickelung und Befestigung der auf Baumwolle gedruckten Diaminfarben empfiehlt J. Mueller (Bull. Rouen 1904 Nr. 5) feuchte Dämpfung.

Die Technik des Handdruckes bespricht E. Herzog (Färbz. 1905, 81). Vor 100 Jahren wurden die ersten Druckmaschinen mit Kupferwalzen aufgestellt, und zwar 1801 die ersten in England, 1800 in Joug (Frankreich), 1805 in Wesserling, die ersten im Elsaß.

Farbige Hydrosulfit-Formaldehydätzen bespricht E. Zündel (Ber. industr. Ges. Mühlhausen 1905, 114). Die meisten direkt aufgefärbten Baumwollfarbstoffe können als solche oder nach der Entwickelung mit β-Naphtol (Diaminogenfarben) oder nach dem Behandeln mit p-Nitrodiazobenzol (Toluylenorange, Dianilfarben) mit Hydrosulfitformaldehyd geätzt werden. Will man weiße und mehrfarbige Ätzen auf solchen Färbungen erhalten, so wendet man im wesentlichen dieselben

Farben an, wie bei Amidoazotoluolgranat, doch muß man, um Ränder zu vermeiden, die Menge des Ätzmittels beträchtlich vermindern. — Auf die verschiedenen Druckvorschriften muß verwiesen werden.

Imitation der Indigoätzartikel in der Baumwolldruckerei bespricht A. Tobisch (Färbz. 1905, 261), — F. Erban (Färbz. 1905, 337) die Verwendung von Bromsalzen für Ätzdruckartikel.

Auf dem Gebiete der Druckerei hat sich nach W. Ernst (Färbz. 1905, 225) in den letzten Jahren in der Fabrikation der Ätzartikel eine vollständige Umwälzung vollzogen. Während früher Zinnsalz oder Zinkstaub bei einer großen Anzahl substantiver Farbstoffe und saurer Wollfarben im Ätzdruck hauptsächlich Verwendung fanden, während beim Reservedruck im Eisfarbenartikel Zinnsalz oder Kaliumsulfit die Alleinherrschaft besaßen, sind diese Verfahren heute vielfach durch das Ätzen mit Hydrosulfit oder Hyraldit verdrängt, zu dem sich namentlich zum Ätzen von Alphanaphtylaminbordeaux der Eradit oder das Hydrosulfit Z gesellen. Das neue Ätzverfahren würde sich noch rascher und mehr eingebürgert haben, wenn nicht zu Anfang viel Lehrgeld bezahlt werden mußte. Hat man das Verfahren erst richtig ausprobiert, so ist es tadellos. Zum guten Gelingen gehört eine richtige Temperatur, etwa 102°, dann die richtige Luftbedingung. Man muß sich klar machen, daß man bei diesem Ätzprozeß reduzieren und nicht oxydieren will. Bei Baumwolle genügen etwa 2 bis 5 Minuten, bei Wolle, Halbwolle, Seide u. s. w. 2 bis 20 Minuten, je nach den verwendeten Apparaten.

Oxydationsschwarz. Nach Versuchen von E. Böttiger und G. Petzold (Färbz. 1905, 227) muß man schließen, daß bei der Oxydation von Anilin mittels Chlorat auf der Baumwollfaser nur ein Teil des Anilin in Emeraldin bez. eigentliches Oxydationschwarz übergeführt wird, während ein anderer Teil nicht so weit oxydiert wird oder unverändert bleibt. Dieser Teil wird erst durch die Chromage, also auf nassem Wege, zu Anilinschwarz oxydiert. Darnach ist der Färbeschwarzaufsatz beim technischen Anilinschwarzprozeß außerordentlich wichtig, da er die Eigenschaften des fertigen Schwarz, so die Tiefe und Egalität stark beeinflußt. Aber auch die Nuance, die Vergrünlichkeit, die Gewichtszunahme und schließlich auch die Reibechtheit (ein größerer Färbeschwarzaufsatz macht das Oxydationsschwarz abrußend) hängen von ihm ab. Damit wird zugleich die bisher über die Natur des Oxydationsschwarz herrschende Ansicht hinfällig, daß durch Nachbehandlung mit Bichromat das Emeraldin in ein höher oxydiertes Produkt übergeführt würde, welches weniger vergrünlich als ersteres sei. Das Bichromat lagert nur je nach den Bedingungen eine mehr oder minder starke Färbeschwarzschichte auf dem eigentlichen Oxydationsschwarz ab und verbessert so die Vergrünlichkeit.

Die Herstellung echter Buntdrucke auf mit Paranitranilin gefärbten Baumwollgeweben bespricht ausführlich A. W. Boguslawski (Färbz. 1905, 114). Er empfiehlt besonders das Hydrosulfitverfahren.

Gelb NF mit Bleisuperoxyd.

1. 1800 g Bleihyperoxyd, gepulvert,
700 „ Glycerin,
1750 cc Ätznatron 50° Bé.

werden erwärmt, bis die Sauerstoffentwickelung aufhört und die ganze Masse weiß wird.

2. 500 g Dextrin in
1500 „ Wasser lösen, dann noch
4000 „ Hydrosulfid NF und
50 bis 80 cc Formaldehyd zugeben.

Die Lösungen 1 und 2, wenn erkaltet, mischen, unter Abkühlen.

Gelb NF mit Bleichlorid.

Bleichlorid in Teig:
2500 g Bleinitrat in
5000 cc heißem Wasser lösen und
1250 g Chlornatrium zugeben.

Den Niederschlag von Bleichlorid durch Dekantieren waschen und auf 3200 g einstellen.

1. 3200 g Bleichlorid-Paste,
4000 „ Hydrosulfit NF lösen und
80 cc Formaldehyd zugeben.
2. 500 g Dextrin,
1750 cc Ätznatron 50° Bé. rühren, bis Verdickung eintritt, dann
700 „ Glycerin zugeben,

1. und 2., nachdem sie erkaltet sind, unter Kühlung vermischen.

Gelb NF mit schwefligsaurem Blei.

Paste: 2500 g salpetersaures Blei in
5000 cc Wasser warm lösen und eine Lösung zugeben aus
2100 „ saurem Natriumsulfit 38° Bé.,
1600 „ Ätznatron 26° Bé.,
5000 „ Wasser.

Den Niederschlag zweimal durch Dekantation mit Wasser, dann noch einmal mit schwach ammoniakalischem Wasser waschen und dann auf 4500 g einstellen.

1. 4500 g Bleisulfit in Teig,
4000 „ Hydrosulfit NF lösen und
80 cc Formaldehyd zusetzen.
2. 500 g Dextrin,
1750 cc Ätznatron 50° Bé.,
700 „ Glycerin rühren und nach eingetretener Verdickung abkühlen und 1. und 2. vermischen unter Vermeidung von Erwärmen.

Nach dem Dämpfen wird gut gewaschen und gechlort (am besten wirkt ein Chlordampfbad von $^1/_2$ bis $^3/_4$° Bé.), wieder gewaschen und chromiert.

Die Appretur, Färberei und Druckerei von Mohairplüsch bespricht Jenkel (Färbz. 1905, 241).

Reaktionen von neueren künstlichen Farbstoffen auf der Faser. Auf die Tabellen von W. Dürsteler (Färbz. 1905, 83) sei verwiesen.

Den Nachweis von Farbstoffen auf tierischen Fasern bespricht ausführlich A. G. Green (J. Dyers 21, 236). Von den durch Hydrosulfit entfärbten Wollfarbstoffen werden durch Einwirkung der Luft wieder hergestellt: Azine, Oxazine, Thiazine, Indigo; durch Oxydation mit Persulfat werden wieder hergestellt: Triphenylmethanfarbstoffe; nicht wieder hergestellt werden Nitro-, Nitroso- und Azofarbstoffe. Durch Hydrosulfit nicht verändert werden die Glieder der Pyron-, Acridin-, Chinolin- und Thiazolgruppen, sowie einige der Anthracengruppe. Die meisten Anthracenfarbstoffe werden durch Hydrosulfit nicht entfärbt, sondern zu Braun verändert, welches unter Einwirkung von Luft oder Persulfat wieder in die ursprüngliche Farbe übergeht. In vielen Fällen ist die Reduktionsprobe auf der Faser deutlicher als bei Untersuchung von Farbstoffproben, weil die Leukoverbindungen an der Faser haften, während die Spaltungsprodukte, welche bei der Reoxydation leicht störende Nebenreaktionen ergeben, abgespült werden können. Die Reaktionen werden in Probiergläsern mit Stücken, welche mit Flüssigkeit bedeckt sind, ausgeführt. Zum Abziehen kocht man zunächst zweimal 1 Min. mit 5proz. Essigsäure, wodurch basische Farbstoffe und rote Holzfarbstoffe abgezogen werden. Alsdann kocht man zweimal 1 Min. mit 1proz. Ammoniaklösung (1 cc konz. Ammoniak auf 100 cc Wasser) in Gegenwart von etwas weißer mercerisierter Baumwolle. Wird hierdurch viel Farbstoff abgezogen, ohne daß die Baumwolle gefärbt wird, so liegt in der Regel ein saurer Farbstoff vor. Wird wenig Farbstoff abgezogen und die Baumwolle gefärbt, so ist die Gegenwart eines Salzfarbstoffs anzunehmen; bleibt aber die Baumwolle ziemlich ungefärbt, so ist meistens ein Beizenfarbstoff (oder Chromierungsfarbstoff) vorhanden. (Vgl. Chemzg. 1905, 363.)

Paranitranilinrot auf Baumwolle kann man nach E. Knecht (J. Dyers 21, 296) in einfachster Weise von allen anderen in Betracht kommenden Rot (Türkischrot, Benzopurpurin, Primulinrot) unterscheiden, wenn man es einige Sekunden über eine sehr kleine Gasflamme ($^1/_2$ cm hoch und von dieser etwa 2 cm entfernt) hält. Es entsteht schnell ein orangefarbiger Fleck, während sich Farbe von der Faser zu verflüchtigen scheint; legt man über die erhitzte Stelle etwas weißes Papier oder Baumwollzeug, so sublimiert die Farbe darauf; beim Abkühlen oder Anfeuchten kehrt die ursprüngliche Färbung nicht wieder. Alizarin wird beim Erhitzen schwärzlich, die meisten direkten Farben etwas stumpfer; jedoch kehrt die ursprüngliche Farbe beim Anfeuchten oder schon an der Luft wieder.

Zur Bestimmung von Farbstoffen auf der Faser behandelt E. Knecht (J. Dyers 21, 3 u. 9) die gefärbte Faser mit einem Überschuß an Titanchlorür ($TiCl_3$) und titriert dann mit einem Ferrisalz zurück. Bei Ausführung dieses Versuches muß das Gewebe vor dem

Färben durch ein Thiosulfatbad von den von der Bleichung anhaftenden Spuren von Chlor befreit sein. In gleicher Weise wirkt ein heißes Bad von verdünnter Salzsäure. Auch müssen die gefärbten Gewebe frei von Kupfer und Eisen sein. Man verwendet zur Ausführung der Versuche 1,5 g gefärbtes baumwollenes Gewebe, das man zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann unter Luftabschluß in einer Kohlensäureatmosphäre mit einer Lösung von Titanchlorür kocht, von der 1 cc 0,3 mg Eisen entspricht. Man kocht bis zum Verschwinden der Färbung, kühlt ab und titriert mit Eisenalaun zurück, wobei man als Indikator Rhodanammonium verwendet. Sämtliche Operationen werden in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt.

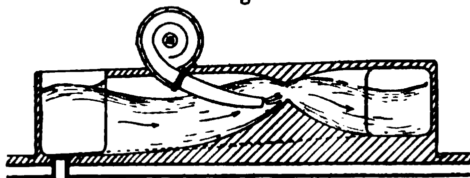
Papierfabrikation.

Zur Verarbeitung von Holz für die Papierfabrikation wird nach E. Bergerhoff (D. R. P. Nr. 163 070) das zerkleinerte Holz in einem geeigneten Gefäß unter Druck nur mit Wasser gekocht.

Verfahren zur Herstellung eines zur Verarbeitung auf Halbstoff geeigneten Produktes aus Torf mittels Stampfen von A. Pollak und C. Esser (D. R. P. Nr. 156 842) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Torf auf eine in Bewegung befindliche Unterlage in dünner Schicht aufgebracht und auf dieser in bekannter Weise der Einwirkung von Stößeln oder Hämmern ausgesetzt wird.

Verfahren zum Entchloren und Reinigen von Papierbrei von J. F. Colby (D. R. P. Nr. 157 763) ist gekennzeichnet dadurch, daß durch den gechlorten Papierbrei nach Ansäuern ein elektrischer Strom gesendet und durch diese Elektrolyse freies Chlor und sonstige, dem Papierbrei anhaftende organische und anorganische Unreinigkeiten zerstört oder löslich gemacht werden, der Papierbrei somit gereinigt wird. — Die noch vorhandenen Spuren von Chlor werden durch die Elektrolyse in Chlorsäure übergeführt, welche später durch Alkalien neutralisiert wird. Die gebildeten Chlorate gehen mit dem Siebwasser auf der Papiermaschine fort. Ferner werden durch die Elektrolyse z. B. vorhandene Metallpartikel gelöst, so daß der Brei gereinigt wird.

Fig. 47.



Bleichholländer mit kropfähnlichem Einbau von P. Nebrich (D. R. P. Nr. 159 793) ist dadurch gekennzeichnet, daß vor diesem Einbau eine Preßluftdüse so angeordnet ist, daß die in den Holländer eingeblasene Luft das Bleichgut über den Einbau hinwegtreibt und in kreisende Bewegung versetzt (Fig. 47).

Verfahren zur Herstellung von zum Füllen oder Beschweren von Papier-, Textilfasern u. dgl. geeignetem Gips durch Einrühren von gebranntem Gips in Wasser von William Brothers (D. R. P. Nr. 158 991) ist dadurch gekennzeichnet, daß schwefelsaurer Kalk beliebiger Herkunft zunächst in bekannter Weise durch Erhitzen in Wasser gebrannt und hierauf während der Abkühlung kräftig gerührt wird, wobei lose Kristalle von schwefelsaurem Kalk ausgeschieden werden.

Trockenvorrichtung für Papier, Holzstoff u. dgl. vorzugsweise in Bahnenform von L. Zeyen (D. R. P. Nr. 158 806).

Verfahren zur Herstellung einseitig marmorierter Papiere auf der Papiermaschine durch Übertragung der Farbe auf die Stoffbahn mit Hilfe von Tüchern, Filzen u. dgl. von K. Franz (D. R. P. Nr. 162 166) ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer aus röschem, das Wasser leicht abgebendem Stoff gebildeten Papierbahn, welche auf der Naßpartie lediglich an den dort in der Stoffbahn befindlichen, durch die Faserlagerung bedingten Erhöhungen gefärbt wird.

Verfahren zur Erzeugung von metallischem Bronzeglanz auf Papier von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 162 649) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Papier mit basischen Farbstoffen gefärbt und darauf in noch feuchtem Zustande mit der Lösung eines Sulfosäurefarbstoffs behandelt oder umgekehrt mit Sulfosäurefarbstoffen gefärbt und mit basischen Farbstoffen feucht überfärbt wird.

Verfahren zur Herstellung wasserecht gefärbter melierter Papiere von Erfurts & Sohn (D. R. P. Nr. 159 673) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit Ölfarben oder mit von Öl, Fett o. dgl. durchsetzten Farbstoffen oder mit Lack oder mit Teer gefärbt werden.

Verfahren zur Herstellung unsichtbarer, mit wasserlöslichen Farben gedruckter und durch Wasser sichtbar zu machender Bilder von E. Doberenz (D. R. P. Nr. 163 073) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bilder auf gewöhnliches Papier gedruckt und mit einer wasserdurchlässigen Deckschicht abgedeckt werden.

Verfahren zur Herstellung von einseitig glattem Marmorpapier auf der Papiermaschine mit Farbenzuführung durch das Sieb von P. Nebrich (D. R. P. Nr. 162 928) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Farben tropfen- oder klecksweise durch geeignete Spritz- oder Wurfvorrichtungen durch die Maschen des Maschinensiebes gegen die Unterseite der Papierbahn geschleudert werden, zum Zweck, auf letzterer durch das Absaugen der tropfenweise am Siebe hängenden Farben verschwommene Bild- oder Figurenränder zu erzeugen.

Verfahren zur Herstellung von Papierfässern von H. F. Löscher (D. R. P. Nr. 160 155) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Papierbahn zunächst in bekannter Weise über einen dem Faßinnern entsprechenden Formkern gewickelt wird, worauf nach Wickelung einer

oder mehrerer Papierlagen eine mit Öl o. dgl. gegen Feuchtigkeit vollständig undurchlässig gemachte, aus Leinwand o. dgl. bestehende Zwischenlage mit eingewickelt wird, welcher Vorgang sich bis zur Erreichung der gewünschten Wandstärke wiederholt, je nachdem die Anzahl der Papierlagen zwischen den präparierten Leinwand- o. dgl. Lagen eine größere oder kleinere sein soll, worauf nach erfolgtem Pressen oder Glätten die ebenfalls aus Papierlagen mit ölgetränkten Einlagen bestehenden Böden in der allgemein üblichen Weise eingesetzt und gut abgedichtet werden.

Vorrichtung zum Pressen und Entwässern von Holzstoff u. dgl. zur Herstellung von Holzfilzplatten in Bahnenform mit von endlosen Sieben umschlossenen Preßwalzenpaaren von R. Sputh (D. R. P. Nr. 159 709).

Trommelfilter mit endlosem Filterband zum Reinigen der Abwässer von Papierfabriken von E. Füllner (D. R. P. Nr. 159 986) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Filterband mittels einer entweder polygonalen oder an mehreren Stellen des Umfanges mit tangential vorspringenden Längsleisten versehenen, im übrigen runden Trommel durch die Abwässer hindurchgeführt wird.

Zur Herstellung von Strohzellstoff nach dem Sulfitverfahren empfiehlt R. Dietz (Habilitationsschrift, Dresden) vorherige Behandlung mit Flußsäure, um die Kieselsäure zu beseitigen. Es enthielten:

Gerste 6,2 Proz. Asche und 3,7 Proz. Kieselsäure;
Hafer 4,1 Proz. Asche und 1,5 Proz. Kieselsäure;
Roggen 3,6 Proz. Asche und 1,5 Proz. Kieselsäure;
Weizen 4,5 Proz. Asche und 2,7 Proz. Kieselsäure.

Zum Aufschluß wurde Roggenstroh in Häckselform mit Flußsäure durchtränkt bei Zimmertemperatur, stehen gelassen, dann gut ausgewaschen, abgepreßt und getrocknet. Zur Bestimmung der nun noch vorhandenen SiO_2 wurden 20 g des ausgelaugten Strohes angewandt. Folgende Tabelle zeigt die gefundenen Werte:

Konzentration der Flußsäure in Proz.	Dauer der Einwirkung in Stunden	Gehalt an Asche in Proz.	Gehalt an SiO_2 in Proz.
—	—	3,6	1,57
5	24	0,53	0,027
2,5	60	0,45	0,015
0,5	48	0,41	0,042
0,5	24	0,43	0,033
0,5	12	0,43	0,033
0,5	6	0,46	0,058
0,5	3	0,47	0,045
0,5	1	0,90	0,086

Eine dreistündige Behandlung des Häcksels mit $1^1/_2$proz. Flußsäure bei gewöhnlicher Temperatur genügt, um das Stroh so gut wie kieselsäurefrei zu machen. Eine vollständige Entkieselung scheint nicht möglich zu sein, denn selbst bei Anwendung 5proz. Säure verbleibt immer

noch ein Rest darin. — Selbst eine einstündige Einwirkung genügt, wenn man sie bei 100° vornimmt. Es betrug dabei der Aschegehalt 0,43 Proz., der Kieselsäuregehalt 0,047 Proz. Immerhin dürfte eine Auslaugung bei gewöhnlicher Temperatur in den meisten Fällen vorzuziehen sein. Der Bedarf an Fluorwasserstoff entspricht etwa der theoretischen Menge. Man muß ungefähr die sechsfache Menge Flüssigkeit anwenden vom Gewichte des Strohes, um es vollständig durchtränken zu können, d. h. also bei Verwendung einer Säure mit einem Gehalt von 0,5 Proz. HF 3 T. Fluorwasserstoff auf 100 T. Stroh. — Da nach der Gleichung $SiO_2 + 6\,HF = H_2SiF_6 + 2\,H_2O$ auf 60 g Kieselsäure 120 g Flußsäure kommen, und der Gehalt des Strohes 1,5 Proz. beträgt, so entspricht dies der Theorie. Es hat sich bei den Versuchen, Gerste, Hafer und Weizen zu entkieseln, tatsächlich herausgestellt, daß für Gerste und Weizen mit ihrem höheren Gehalt an SiO_2 eine größere Menge Flußsäure erforderlich ist, um sie kieselsäurefrei zu machen. Immer aber genügte die berechnete Menge HF, entweder durch Anwendung stärkerer Säure, bei Weizen einer 1proz., bei Gerste einer 1,25proz. Lösung, oder durch entsprechend vermehrte Menge Flüssigkeit der $^1/_2$proz. Säure. — Über die Schädlichkeit der beim Behandeln des Strohes mit Flußsäure entstehenden Ablauge für die Fische sind einige Versuche gemacht worden, um festzustellen, welchen Verdünnungsgrad die Lauge haben mußte, damit Fische noch darin leben blieben. Darnach war eine Verdünnung von 1:70 erforderlich; also 100 k Stroh, welche 6 hl Lauge geben, benötigen 420 hl Wasser. — Ganz ohne Bedenken läßt sich selbst die konzentrierte Lauge auch noch kleineren Wasserläufen zuleiten, wenn sie mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und geklärt worden ist. — Das zu dem Kochen mit Sulfitlauge verwendete Stroh war so weit ausgelaugt, daß der Gehalt 0,05 Proz. Kieselsäure nicht überstieg. Die Herstellung der Sulfitlauge geschah durch Einleiten von schwefliger Säure in so verdünnte Kalkmilch, daß vollständige Lösung eintrat, und der Gehalt an freier schwefliger Säure den gewünschten Grad erreicht hatte. Verwendet wurde eine Lösung, welche 3,6 Proz. gesamtschweflige Säure, 2,4 Proz. freie und 1,2 Proz. gebundene Säure enthält. 40 g Stroh mit 350 g Lauge wurden innerhalb 24 Stunden langsam auf $4^1/_2$ Atm. gebracht, die Lauge roch noch stark nach schwefliger Säure, und das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt war schleimig, infolgedessen kaum auswaschbar und nur mit großen Mengen Chlor einigermaßen zu entfärben. Es wurde nun die Zeit auf 4 Stunden bei 4 Atm. verkürzt. Die Lauge enthielt noch viel schweflige Säure. Das Produkt war hellbraun, gut auswaschbar und leicht zu entfärben. Unter dem Mikroskop war eine Zersetzung der Faser nicht wahrnehmbar. Die Färbungen mit Reagentien ließen erkennen, daß nur geringe Mengen Lignin darin zurückgeblieben waren. — Weitere Versuche ergaben, daß zur Erzielung eines guten Stoffes das Verhältnis von $4^1/_2$ T. Lauge von 3,5 bis 3,6 Proz. gesamtschwefliger Säure auf 1 T. Stroh am zweckmäßigsten ist. Es ist hierbei nur nötig, das Stroh durch Einpressen auf

ein kleineres Volumen zu bringen, um es ganz mit Lauge bedecken zu können. — Man erhält gleichwertige Produkte, wenn man entweder bei niedrigerem Druck längere Zeit oder bei höherem kürzere kocht. So wurde bei einer Kochung von 40 g Stroh, die mit 170 g Lauge innerhalb einer Stunde auf $3^1/_2$ Atm. gebracht und hierbei 3 Stunden gehalten wurden, ein ebenso guter Stoff erhalten, wie bei einer Kochung von 40 g Stroh, die mit 170 g Lauge in derselben Zeit auf $4^1/_2$ Atm. gebracht und 2 Stunden dabei gehalten wurden. Das Thermometer zeigte im ersten Falle 128, im zweiten 136°. Die auf diese Weise erhaltene Rohfaser zeigte unter dem Mikroskop vollständig das gleiche Bild wie die Vergleichsobjekte, die Fasern waren als gut isolierte Zellen zu erkennen und erschienen vollkommen erhalten. Die Färbungen deuteten kaum noch Spuren von Lignin an. — Die so gegebenen Verhältnisse, Menge der Lauge zum Gewicht Stroh, Kochzeit und Druck könnten als Norm dienen zur Fabrikation der Faser im Großen. Es wird sich aber empfehlen, ebenso zu verfahren, wie Mitscherlich für den Holzkochprozeß angegeben, d. h. die Kochung bis zu einem gewissen Punkt auszudehnen, welcher dadurch festgelegt ist, daß nur noch eine bestimmte Menge freier schwefliger Säure vorhanden ist. Es wird deshalb während der Kochung die Lauge auf ihren Gehalt geprüft, und wenn der gewünschte Punkt erreicht ist, diese unterbrochen. — Um auch für die Strohkochung einen gleichen Anhaltspunkt zu geben, wurde die bei den letzten Versuchen erhaltene Lauge nach beendeter Kochung untersucht und die Menge noch vorhandener, unverbrauchter schwefliger Säure festgestellt. Dies geschah durch Titration mit Jod. Bei einigermaßen schnellem Arbeiten läßt sich leicht erkennen, wann die Reaktion der noch nicht in organische Verbindungen übergegangenen schwefligen Säure beendet ist. Der Endgehalt der Lauge betrug im Mittel bei mehreren Versuchen 0,15 Proz. SO_2. Die Ausbeute an erhaltener Cellulose betrug annähernd 42 Proz., d. i. 2 Proz. weniger, als durch die analytischen Methoden festgestellt worden ist. — Um aufzuklären, ob schweflige Säure die Cellulosefaser angreift oder in Lösung bringt, wurde getrocknete Verbandwolle der Kochung mit Sulfitlauge in gleicher Weise wie das Stroh ausgesetzt. Auch hierbei trat ein Verlust von 1,5 Proz. ein. Die Faser war unter dem Mikroskop nicht sichtbar angegriffen. Es war also etwas in Lösung gegangen, ohne daß ein Zerfall der Faser zu erkennen war. Der Versuch wurde nun sowohl mit der schon einmal behandelten Baumwolle als auch mit dem aus Stroh erhaltenen reinen Zellstoff wiederholt. Hierbei konnte eine merkliche Abnahme der angewendeten Substanz nicht nachgewiesen werden. Bei einer während 20 Stunden bei $3^1/_2$ Atm. unterhaltenen Kochung von Stroh war die Ausbeute an Zellstoff nicht unter 41,6 Proz. gesunken, d. h. nur 0,4 Proz. weniger als bei dem in 5 Stunden beendigten Verfahren. — Es scheint danach, daß reine Cellulose durch schweflige Säure bei einem $3^1/_2$ Atm. nicht übersteigenden Druck oder 128° nicht angegriffen wird, daß aber die Substanzen, welche allgemein als reine Cellulose angesehen werden, immer

noch lösliche Körper enthalten, die bei der Analyse durch Verbrennung der Cellulose entsprechende Werte liefern, aber vielleicht doch noch anders zusammengesetzt sind. — Das Bleichen des erhaltenen Rohstoffs geschah mittels Chlorkalks. Der nach dem Natronverfahren gewonnene Rohstoff wird mit 16 bis 30 Proz. seines Gewichts Chlorkalk, mit einem Gehalt von 33 Proz. wirksamem Chlor, der nach dem Sulfitprozeß erhaltene Holzstoff mit 12 bis 22 Proz. seines Gewichts Chlorkalk gleicher Stärke gebleicht. Es hat sich eine zweimalige Behandlung mit schwächeren Lösungen besser bewährt, als eine einmalige kräftige Oxydation. Es kamen auf 10 g Rohstoff bei der ersten Behandlung 300 cc einer Chlorkalklösung, welche 0,3 Proz. wirksames Chlor enthielt, zur Anwendung. Die Einwirkung wurde, wie gebräuchlich, durch Zufügen von Salzsäure verstärkt und während 15 Minuten unterhalten. Darauf folgte eine Nachbleiche mit 300 cc einer Lösung mit einem Gehalt von 0,15 Proz. wirksames Chlor während 10 Minuten. Die hier angewandte Menge Chlor auf 33proz. Chlorkalk umgerechnet, gibt 0,45 × 3 = 1,35 g Chlor, d. h. 13,5 Proz. vom verwendeten Rohstoff, eine Menge also, welche sich in den untersten Grenzen des in der Technik gebrauchten Chlorkalks hält.

Strohzellstoff nach dem Sulfitverfahren wurde nach Gottstein (Färbz. 1905, 983) schon i. J. 1885 in einer schwedischen Fabrik im großen Maßstabe gewonnen. Die Kochung erfolgte mit direktem Dampf bei etwa 4 Atm. Druck. Während man bei der Herstellung von Strohzellstoff nach dem Natronverfahren die Knoten des Rohstoffs vorher entfernt, wurden dieselben im vorliegenden Falle in dem gehäckselten Stroh belassen, da sie von der Kochflüssigkeit, wahrscheinlich infolge des stärkeren Gehalts an Kieselsäure, nicht angegriffen und daher mittels der Knotenfänger leicht abgeschieden werden konnten. Zu Gunsten des Sulfitverfahrens für die Strohstoffkochungen wurde angeführt, daß die Ausbeute erheblich höher sei, als die bei dem Natronverfahren erzielte, was glaubhaft erscheint, wenn man berücksichtigt, daß auch bei der Herstellung von Holzzellstoff aus Fichtenholz mittels Sulfitlösung wesentlich höhere Ergebnisse als bei dem Alkaliverfahren erhalten werden. Der Stoff hatte mit Chlorkalk gebleicht eine hochweiße Farbe und wurde gerade so wie Natronstrohstoff zur Herstellung von Schreibpapier verwendet. Eine vorherige Behandlung mit Flußsäure behufs Entfernung der Silikate wurde nicht vorgenommen. Ob dieselbe praktisch vorteilhaft ist, läßt sich nur im Großbetrieb feststellen. — Zur Beseitigung der Sulfitablaugen haben sich die Verfahren von Dorenfeldt und Frank wenig bewährt. In wirklich schwierigen Fällen konnten sie keine Abhilfe schaffen, und selbst das Franksche Verfahren, welches in früheren Jahren da und dort von der konzessionierenden Behörde vorgeschrieben wurde, ist wieder aufgegeben, und dürfte heute wohl nur, wenn überhaupt noch, in ganz vereinzelten Fällen, und wahrscheinlich auch dort nur der behördlichen Vorschrift wegen, in Gebrauch sein. Auch ist man in Bezug auf die Möglichkeit, die Ablaugen so zu reinigen, daß sie ohne Nachteil

wasserarmen Flüssen zugeführt werden können, noch keinen Schritt weiter gekommen, und wenn man von einer Verwertbarkeit derselben spricht, so handelt es sich stets nur um verhältnismäßig verschwindend geringe Mengen.

Die Herstellung von Bleichlaugen für Zellstofffabriken nach dem Verfahren von Mc Donald beschreibt L. Rostosky (Z. Elektr. 1905, 21). In Colorado Springs befinden sich 75 Bäder in 3 parallelen Reihen. Die Zelle besteht aus einem gußeisernen Trog von 0,3 m Höhe und Weite und 1,57 m Länge. Zwei siebartig durchlöcherte Längswände aus Stahlblech, die an der Innenseite mit Asbest belegt sind, dienen als Diaphragmen (Fig. 48) und teilen die Zelle in drei Teile. Das Asbestpapier wird zur größeren Festigkeit mit Cement bestrichen. Nach etwa 8 Monaten müssen die Diaphragmen erneuert werden, da sich die Poren nach und nach verstopfen. Der Innenraum dient zur Aufnahme der Anoden *g*, und zwar befinden sich zehn Stück in einer Zelle. Die Graphitanoden sind: 30 cm lang und haben 10 × 10 cm Querschnitt. Sie

Fig. 48.

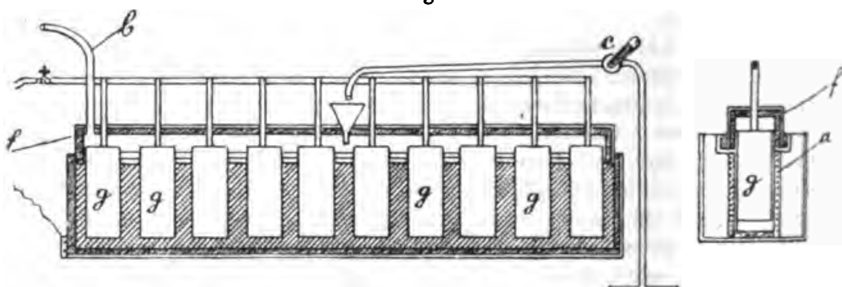
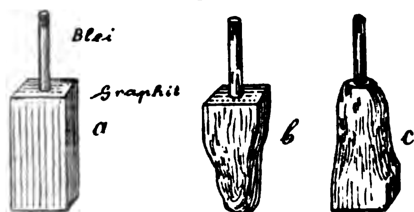


Fig. 49.



a Vor Gebrauch. *b* Nach etwa 8 Monaten. *c* Umgedreht.

werden nach etwa 11 Monaten herausgenommen, umgedreht, so daß der nicht angegriffene Teil nach unten zu hängen kommt, und weitere 3 bis 4 Monate benutzt (siehe Fig. 49). Der gasdichte Verschluß der Zelle wird durch 1 cm dicke Schieferplatten *f*, die mit Cement und Teer verkittet sind, erreicht. Das Bleirohr *b* dient zum Abzug des Chlorgases, welches bei den Cellulosefabriken in einem Tonturm nach dem Gegenstromprinzip mit rieselndem Kalkwasser in Berührung gebracht wird. Die Zuleitung der Salzlösung wird durch Hahn *c* von der Hand geregelt. Die Temperatur des Elektrolyten wird zu 85° bis 90° angegeben. Der Gehalt der aus dem Kathodenraum abfließenden Lauge steigert sich von

7 Proz. bis 18 Proz. Ätznatron und sinkt bis auf 6 Proz. Kochsalz, so daß das Verhältnis von Natron zu Kochsalz am Ende 3 : 1 wird. Die Stromausbeute ist demgemäß am Anfang, bei hohem Kochsalz- und niedrigem Ätznatrongehalt am besten. — In Colorado Springs findet die Alkalilösung in der Cyanidlaugerei Anwendung. Nach Mc Donalds Angaben wird mit 420 Amp. und 225 Volt bei 4,5 Volt Spannungsverbrauch pro Tag und Bad eine Bleichlaugenmenge erzielt, die 6,34 k Chlorkalk von 35 Proz. bleichendem Chlor äquivalent ist. Das wären also 4,5 k für 1 Pf. und Tag.

Papierleimung. C. Levi (Ann. chim. Milano 10, 233) hat Versuche angestellt, ob die Anwendung des Kaseins beim Leimen des Papieres vorteilhafter sei, als die Verwendung von Colophan und Gelatine. Man erhält mit Kasein ein weißeres und nach dem Kalandern glänzenderes Papier als mit Colophan. Der hohe Preis des Kaseins verhindert die Verarbeitung größerer Mengen. Soll die Fabrikation lohnend bleiben, so muß man sich auf ganz unzureichende Mengen Kasein beschränken. Bei den Papierarten, welche nach dem Leimen in der Masse noch ein Nachleimen mit Gelatine gebrauchen, scheint die Verwendung von Kasein lohnender zu sein. Versuche zeigten, daß in solchen Fällen einmaliges Leimen ausreicht, und daß sehr weiße Papierarten erhalten werden können. Die nötige Menge Kasein beträgt dabei 14 g auf 1000 g Papier. — Bekanntlich erhält man beim Behandeln von Viscose mit Zinksulfat oder Magnesiumsulfat Cellulose in leimartigem Zustand, welche die Faser sehr stark zusammenleimt und ihre Widerstandsfähigkeit erheblich vergrößert. Versuche zeigten, daß die Anwendung der Viscose beim Leimen im Teig keine guten Resultate liefert, weil die gelbliche Färbung der Viscose bestehen bleibt, wenn auch im geringen Grade, auch nach ihrer Spaltung. (Z. angew. 1905, 435.)

Die Amide höherer Fettsäuren zur Papierleimung empfiehlt Müller-Jacobs (Z. angew. 1905, 1141). Bei Gelegenheit von Versuchen zur Darstellung von Amiden höherer Fettsäuren, namentlich von Stearamid ($C_{17}H_{35}.CO.NH_2$), wurde gefunden, daß die Rohschmelze, welche bei mehrstündigem Erhitzen von Ammoniumstearat auf etwa 250° und entsprechendem Druck (etwa 26 Atm.) entsteht, und im günstigen Fall eine Ausbeute von 80 Proz. reinem Stearamid liefert, durch ihren Gehalt an unveränderter Ammoniakseife in Wasser zwar sehr schwer, bei längerem Kochen aber, und namentlich bei Zugabe von etwas Soda, vollständig löslich ist. Die heiße Lösung ist klar und gelatinös dickflüssig, wird indessen beim Erkalten rahmartig; in stark verdünntem Zustand wird sie nach einiger Zeit dünnflüssig, weiß, milchartig und enthält dann das Stearamid in äußerst feiner Suspension, dem unbewaffneten Auge als mikroskopisch kleine, seidenglänzende Nadeln sichtbar. Eine derartige, $^1/_{10}$ Proz. starke Emulsion scheidet selbst nach Monate langem Stehen kein Amid aus, zeigt aber beim Umrühren den eigenartigen, seidenglänzenden Lichtreflex, welchen die sich in Wolken nach ver-

schiedenen Richtungen hin bewegenden Kristalle erzeugen. Durch Zusätze der Lösungen von Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und anderen Metallsalzen werden die entsprechenden Stearinseifen zusammen mit dem Stearamid in Flocken ausgeschieden; das letztere kann dem Niederschlag nach dem Trocknen durch Digestion mit Alkohol oder irgend einem anderen Lösungsmittel, welches die Metallseife unberührt läßt, entzogen werden. — Reines Stearamid schmilzt bei 109° und wird von kohlensauren und verdünnten kaustischen Alkalien sowie von schwachen Säuren nicht zersetzt; ebenso wenig verändert es sich, wenn es der Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Stearamid, in Wasser vollständig unlöslich, löst sich leicht in heißem oder kochendem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w., aus welchen Lösungen es beim Erkalten auskristallisiert. Ebenso löst es sich in kochender Seife. Durch Erkalten derselben und nachherigem längerem Stehen scheidet es sich langsam und in feinster Suspension wieder aus. Die milchige Flüssigkeit läßt auf dem Filter keinen Rückstand, sondern geht unverändert durch. — Diese Eigenschaft veranlaßte mit der so erhaltenen Stearamidmilch Versuche zur Leimung von Papierfasern anzustellen. Bekanntlich verwendet man zur Ganzleimung ungefähr 5 T. in Seife übergeführtes Harz auf je 100 T. trockene Papiermasse; zur Halbleimung die Hälfte oder weniger. Von weißem Bienenwachs werden für bestes Papier etwa 2 Proz. vom Gewichte der Faserstoffe zugegeben. Zur Ausführung des Leimens löst man für 100 T. trockene Pulp 2 T. reines Stearamid in einer kochenden Lösung von 0,8 bis 1,2 T. guter Kernseife in 10 bis 20 T. kochenden Wassers unter Zutat von 0,2 T. kristallisierter Soda auf, filtriert durch ein passendes Tuch zum Zurückhalten allfällig ungelöster Klümpchen und läßt nun langsam erkalten. Zugabe von Stärke, wie bei der Wachsleimung, zur besseren Erhaltung der Emulsion, ist unnötig, es sei denn, daß man dem Papier noch besondere Eigenschaften in Bezug auf Klang und Griff erteilen wollte. Die milchige Emulsion wird dem Papierbrei im Holländer beigefügt und hierauf eine verdünnte Lösung von 1 bis 2 T. Alaun oder die entsprechende geringere Menge von schwefelsaurer Tonerde eingetragen. — Noch billiger ist es, wenn man das aus dem Druckkessel kommende Rohstearamid, welches ungefähr 20 Proz. unveränderte Ammoniumstearinseife enthält, unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat direkt verwendet. Durch das spätere Heißkalandrieren oder Satinieren geht das Stearamid in den geschmolzenen Zustand über, wobei das Papier an Griff, Glanz und Wasserfestigkeit noch weiter gewinnt. — Es hat sich ferner gezeigt, daß das Amid bei seiner feinen Verteilung in der Seife im stande ist, gewisse, namentlich basische Anilinfarbstoffe zu binden; zwar nicht so innig, wie dies durch die metallischen Resinate geschieht, aber immerhin unter einer Art Lackbildung. Dies ist für das Färben von Papier von einiger Wichtigkeit, insofern, als die Farbenuancen stets voller und schöner ausfallen, sobald die Entstehung irgend eines Farblackes möglich ist.

Die Theorie der Chlor- und Schwefligsäurebleichung bespricht A. Harpf (Centr. österr. Papier. 1905 Nr. 5); er widerlegt die Angaben von Ercky.

Die mikroskopische Untersuchung von Leinen- und Strohpapier bespricht T. F. Hanausek (M. Wien 1905, 165).

Nachweis von Holzschliff im Papier. Bringt man nach W. Herzberg (Mitt. Materialprüf. 22, 293) Phloroglucinlösung auf holzschliffhaltiges Papier, so entsteht eine allmählich an Tiefe zunehmende Rotfärbung, wobei einzelne dicke Fasern besonders hervortreten und durch dunklere Färbung auffallen. Ist kein Holzschliff, sondern ein Farbstoff, wie Metanilgelb vorhanden, so entsteht der Fleck schneller und das Papier zeigt gleichmäßige Färbung. Der Fleck verblaßt bald und erhält einen violetten Hof, während dieser bei Holzschliff nicht auftritt und auch ein langsameres Verblassen erfolgt. Sollten noch Zweifel auftreten, was namentlich bei holzschliffhaltigen und gleichzeitig gefärbten oder getönten Papieren vorkommen kann, so befeuchte man das Papier nur mit Salzsäure. Entsteht hierdurch keine Färbung, so rührte die Rotfärbung beim Behandeln mit Phloroglucinlösung von verholzten Fasern her; färbt sich jedoch das Papier durch die Säure allein rot, so ist Farbstoff vorhanden und die mikroskopische Prüfung angezeigt, da die Farbstoffreaktion die Holzschliffreaktion verdecken kann. Die mikroskopische Prüfung sollte von Prüfungsanstalten überhaupt stets in diesen Fällen entscheidend sein, besonders auch deshalb, damit festgestellt wird, welcher Art die verholzten Fasern sind, ob aus Holzschliff, Jute u. s. w. Enthält ein Papier z. B. unaufgeschlossene Jute, so verursacht Phloroglucinlösung Rotfärbung.

Papierstoffgarne untersuchten E. Hanausek und R. Zaloziecki (Chemzg. 1905, 3). Es lagen Proben der Patentspinnerei in Altdamm und solche von der Fabrik Nestersitz a. E. vor. Die ersteren Erzeugnisse werden aus durch Nitschelwerke gebildete Feinzeug-Vorgarnfäden dargestellt, welche ihren bleibenden Draht durch Ringzwirnmaschinen erhalten. Der Rohstoff ist reine, ungebleichte Cellulose von Coniferen.

Verwertung der Sulfitzellstoff-Ablaugen bespricht F. B. Ahrens (Chem. Zft. 1905, Sonderabdr.). Gelegentlich der Naturforscher-Versammlung in Breslau hielt Gottstein in der Abteilung für angewandte Chemie einen Vortrag über Cellulose und die bei ihrer Fabrikation fallenden Abwässer und besprach dabei die Versuche Knösels, nach welchen Thomasphosphatmehl durch eingedickte Ablaugen „aufgeschlossen“ und zu einem äußerst wirksamen Düngemittel würde, dessen Wirksamkeit auf der Citratlöslichkeit fast aller Phosphorsäure, sowie auf dem Gehalt an organischer Substanz als Humusbildner beruhe. Nach neueren Angaben Knösels soll das „Knöselmehl“ getaufte Präparat auch ein gutes Futtermittel, sowie ein hervorragendes Heilmittel sein. (Vgl. J. 1902, I, 372.) — Nach Versuchen von Ahrens enthält Knöselmehl nicht mehr citronenlösliche Phosphorsäure als

in der ursprünglichen Schlacke. Da ferner die Ablaugen wegen ihrer klebrigen Beschaffenheit ungeeignet für die Pflanzenwelt sind, weil sie die Poren der Pflanzen und des Bodens verstopfen, so müssen sie auch in der Form des Knöselmehls für ungeeignet als Düngemittel angesehen werden.

Photographie. Zur Herstellung von Silbersalz-Emulsionen von gleichbleibender Empfindlichkeit wird nach J. Gaedicke (D. R. P. Nr. 156 345) eine ungereifte Emulsion nach dem Waschen einem Reifungsprozeß durch Behandeln mit Ammoniak o. dgl. während einer bestimmten Zeit und bei passender Temperatur unterworfen, worauf das Ammoniak mit einer geeigneten Säure neutralisiert oder übersättigt wird.

Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit von mit Pigmenten versetzten Silbersalzemulsionsschichten von Riebensahm & Posseldt (D. R. P. Nr. 158 517) ist gekennzeichnet durch die Sensibilisierung der Emulsion mittels der hierfür bekannten Sensibilisatoren.

Abziehpigmentfilm mit Collodium- oder Celluloidunterlage der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 160 665) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung leichterer Abziehbarkeit als Filmmaterial ein mit Öl, Fett, Wachs oder anderen die Adhäsion der Gelatineschicht vermindernden Stoffen versetztes Collodium oder Celluloid verwendet wird.

Verfahren zur Herstellung von farbenempfindlichen Collodiumemulsionstrockenplatten von E. Albert (D. R. P. Nr. 160 666) ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit Emulsion präparierten Platten erst nach vollständigem Verdampfen des Alkohols und Äthers mit einem stark wasserhaltigen Präservativ, zweckmäßig nach voraufgegangener Wässerung, überzogen und hierauf getrocknet werden.

Verfahren zur Herstellung von panchromatischen Bade-Trockenplatten mit mehreren, nicht in denselben Bädern verwendbaren Farbstoffen, von H. Schmidt (D. R. P. Nr. 161 196), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Platte zunächst in der z. B. sauren Lösung des einen Farbstoffes oder Farbstoffgemisches und darauf erst in der entgegengesetzt reagierenden Lösung des anderen Farbstoffes gebadet wird.

Photographische Kassette, bei welcher die Platte durch die mit einem Schieber verschließbare Belichtungsöffnung eingelegt wird, von F. C. v. Maehrenthal (D. R. P. Nr. 159 640), ist gekennzeichnet durch einen in die Schiebernuten einführbaren, die Plattenränder übergreifenden Rahmen, der zweckmäßig durch eine um seinen Rand greifende Klammer am unbeabsichtigten Heraustreten aus der Kassette gehindert wird.

Maschine zum Überziehen von Papier in Bogen oder Rollen mit photographischer Emulsion von H. Meffert (D. R. P. Nr. 158 882).

Photographische Entwickler. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 157 667) bringen eine Abänderung des durch das Pat. 149 123 geschützten Verfahrens zur Entwickelung des latenten photographischen Bildes, darin bestehend, daß man die dort benutzten Amidooxybenzylalkohole durch ihre Äther oder Ester ersetzt.

Verwendung der m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure oder deren Salze zur Entwickelung des latenten photographischen Bildes derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 159 874).

Verfahren zur Herstellung photographischer Pigmentbilder durch Kontakt von Pigmentpapier mit solchen durch Lichtkopie erhaltenen primären Bildern, deren Bildsubstanz Gelatine in Wasser unlöslich macht, derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 160 488), ist dadurch gekennzeichnet, daß man Papiere oder andere geeignete Unterlagen mit durch Licht reduzierbaren Ferrisalzen und mit durch neutrale Chromate fällbaren, dagegen mit Bichromaten keinen Niederschlag gebenden Metallsalzen imprägniert, nach der Belichtung mit einer Bichromatlösung tränkt und dann nach kurzem Auswaschen mit einem in verdünnter Säure eingeweichten, nicht sensibilisierten Pigmentpapier vereinigt.

Verfahren zur Herstellung von Farbenphotographien nach dem Mehrfarbenprinzip unter Anwendung von Leukokörpern organischer Farbstoffe im Gemenge mit solchen Verbindungen, welche leicht abspaltbare Stickstoff-Sauerstoffgruppen besitzen, zur Herstellung der Monochromkopien, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 160 722), ist dadurch gekennzeichnet, daß man die einzelnen Teilbilder nacheinander auf derselben Bildunterlage erzeugt, zweckmäßig unter Einschaltung einer Gelatinezwischenschicht zwischen je zwei Teilbildern.

Verfahren zur Herstellung dreier Negative für Dreifarbenphotographie mittels einer Aufnahme von P. Thieme (D. R. P. Nr. 163 282) ist gekennzeichet durch die gleichzeitige Belichtung von drei je auf einem besonderen Bildträger ruhenden, hintereinander angeordneten lichtempfindlichen Schichten, von denen die hinteren eine entsprechend höhere Empfindlichkeit haben als die vorderen, und von denen die vorderste Schicht für die von der Wirkung auszuschließenden Strahlen unempfindlich ist, indem die übrigen auszuschließenden Strahlen durch vorgelagerte Farbstoffe absorbiert werden, und von denen die dritte Schicht keine ausgesprochene Unempfindlichkeit für bestimmte Strahlen zeigt, indem bei dieser alle auszuschließenden Strahlen durch vorgelagerte Farbstoffe absorbiert werden. — Die Aufnahmeplatte zur Ausführung des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß als vorderste lichtempfindliche Schicht eine Bromsilber- oder Chlorbromsilberplatte von geringer Allgemein- und vorwiegender Blauviolettempfindlichkeit mit gelb gefärbter Schicht (Glasseite nach vorn), als zweite lichtempfindliche Schicht ein Film etwas höherer Allgemein-

empfindlichkeit mit rot gefärbter Schicht (Filmseite nach vorn oder hinten) und als hinterste Schicht eine rotempfindliche Bromsilberplatte von hoher Allgemeinempfindlichkeit (Schichtseite nach vorn) aufeinander gelegt sind.

Verfahren zur Herstellung von Pigmentpapier von A. Hesekiel (D. R. P. Nr. 162 551) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Träger und die Bildschicht oder die unterste der bildbildenden Schichten, deren Tiefe für die größtmögliche Deckung eben ausreicht, eine nicht zum Bilde gehörende abstechende, unaktinisch gefärbte Zwischenlage von Gelatine, Gummi o. dgl. gebracht wird, die Sicherheit gegen das Durchdringen des Lichts bis zum Träger gewährt.

Verfahren zum Nachbessern von Pigmentbildern von A. Hesekiel (D. R. P. Nr. 162 806) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Verstärkung oder Umwandlung einzelner Farben die Pigmentbilder an den zu verändernden Stellen mit chemischen Stoffen behandelt werden, die je nur auf eine einzelne Farbe oder Farbschicht einwirken, also einen störenden Einfluß auf die anderen im Bilde vorhandenen Farben nicht hervorrufen.

Anwendung von mit Kautschukcollodiumschichten unter einer Gelatineschicht überzogenem Papier als Entwickelungspapier für Pigmentbilder nach A. Hesekiel (D. R. P. Nr. 162 807).

Verfahren zur Herstellung von doppelt übertragbarem Pigmentpapier mit mehreren übereinanderliegenden verschiedenfarbigen Schichten von A. Hesekiel (D. R. P. Nr. 163 194) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten in ihrer Deckkraft nach der Papierunterlage hin wachsen, damit jede von den Lichtstrahlen getroffene und unlöslich gemachte Schicht die vor ihr getroffenen Schichten bei der einfachen Übertragung deckt, während sie bei der doppelten Übertragung durch diese hindurch wirkt.

Verfahren zum Entwickeln von unsichtbaren, nach Pat. 147 131 erhaltenen Wasserstoffsuperoxydbildern mit ammoniakalischen Mangansalzlösungen der Neuen photographischen Gesellschaft A.-G. (D. R. P. Nr. 158 368) ist dadurch gekennzeichnet, daß den Lösungen solche Stoffe (z. B. Ammoniumsalze) zugesetzt werden, die die Fällung von Mangansalzen durch das Ammoniak, nicht aber die Ausscheidung höherer Oxydverbindungen des Mangans durch das Wasserstoffsuperoxyd hindern.

Verfahren zum Tonen von Silberbildern derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 161 406) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese nach Pat. 157 411 in Manganbilder übergeführt werden, welche dann in bekannter Weise beliebig mit Hilfe geeigneter Farbstoffe oder Farbstoffbildner gefärbt werden.

Schaukelapparat für photographische Entwickelungsschalen u. dgl. von K. Ritter (D. R. P. Nr. 161 050) ist dadurch gekennzeichnet, daß die als Schalenträger dienende Platte an

beiden Enden mit Stutzen in die Antriebswelle tragende Lagerböcke eingreift.

Vorrichtung zum Entwickeln und Fixieren photographischer Platten mit in einem Flüssigkeitsbehälter drehbarem Plattenträger von G. H. Dorr (D. R. P. Nr. 159966) ist gekennzeichnet durch eine derartige Anordnung der Plattenhaltevorrichtungen, daß die Platten in zur Drehachse des Trägers senkrecht stehenden Ebenen gehalten werden, so daß sie beim Drehen des Trägers hochkantig durch die in den Behälter befindliche Flüssigkeit hindurchgeführt werden.

Verfahren zum Umwandeln von Silberbildern in beständigere katalysierende Bilder von O. Gros (D. R. P. Nr. 157411) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Silberbilder mit Manganisalzlösungen in Verbindung mit Ferricyankalium unter Zusatz von Säure, z. B. Salzsäure, behandelt.

Verfahren zur Herstellung von Bildern in chromathaltigen Schichten durch Kontakt mit solchen photographischen Bildern, deren Bildstellen aus Stoffen bestehen, welche reduzierend auf Chromate einwirken, von L. Strasser (D. R. P. Nr. 160729), ist dadurch gekennzeichnet, daß auf einer ungefärbten geeigneten Unterlage, welche mit einem oder mehreren Salzen überzogen ist, die ohne Lichtwirkung weder für sich noch in Berührung mit ihrer Unterlage in einer für die Praxis in Betracht kommenden Zeit eine Reduktion erleiden, durch Belichtung ein sichtbares Bild erzeugt wird, welches aus Reduktionsprodukten obiger Salze, also aus niederen Oxydationsstufen von Metallverbindungen oder aus Metallen besteht, und daß hierauf dieses Bild mit einer chromat- oder bichromathaltigen Schicht von gefärbter Gelatine, arabischem Gummi oder ähnlichen Substanzen in Berührung gebracht wird, wobei infolge der Reduktion des Chromats oder Bichromats die Gelatine u. s. w. ihre Eigenschaften, wie z. B. ihr Verhalten gegen Wasser und fette Farben in bekannter Weise verändert, während die Metallverbindungen oder Metalle in höhere Oxydationsstufen übergehen.

Kontakt-Kopierverfahren für mehrfarbige Originale von Klimsch & Cp. (D. R. P. Nr. 162770).

Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen in beständigen dunklen Linien auf hellem Grunde durch Belichtung einer Chromatschicht unter einem Negativ und Einfärben der Schicht mit wasserfester Farbe vor dem Entwickeln in Wasser von H. Tellkampf (D. R. P. Nr. 162611) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein auf Sepia-Blitz-Papier hergestelltes Negativ auf eine Chromatschicht kopiert und die letztere vor dem Entwickeln mit einer Lackfarbe eingefärbt wird.

Verfahren zur Herstellung von Farben-Photographien nach dem Dreifarbenverfahren unter Übereinanderschichtung der einzeln hergestellten Monochrombilder von W. H. Reichel (D. R. P. Nr. 163326) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Teilpositive auf ab-

ziehbarem Chlorsilber-Emulsionspapier in gewöhnlicher Weise hergestellt werden, worauf die Färbung der einzelnen Kopien dadurch bewirkt wird, daß die für das gelbe Teilbild bestimmte Kopie mit einer Lösung von Ferricyankalium und einem löslichen Bleisalze, und nach dem Spülen in angesäuertem Wasser mit einer Lösung eines vanadinsauren oder chromsauren Salzes behandelt wird, welches mit dem Ferrocyanblei einen Niederschlag von gelber Farbe bildet, während das blaue Teilbild durch Behandlung der entsprechenden Kopie mit einer schwach angesäuerten Lösung eines Ferrisalzes mit Ferricyankalium, und das rote Teilbild vermittels einer Lösung von Goldrhodanid, Jodnatrium und einem Alkali hergestellt wird.

Verfahren zum Hintermalen von Photographien auf Papier mit Öl- oder Wasser-Farben von J. F. Kolby (D. R. P. Nr. 162 351) ist dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Malen die Leimung des Papierfilzes zerstört wurde, wozu Alkali-Lösungen, sowie Äther, Alkohol, Aceton oder ein Gemisch derselben verwendet werden.

Photographisches Mehrfarbendruckverfahren, bei welchem aus den einzelnen Druckplatten in irgend einem Stadium ihrer Entstehung die die Leuchtkraft und Sättigung schädigenden Gegenfarben mittels Supplementen entfernt sind, in denen nur diejenigen Farben zur Geltung kommen, zu deren Wiedergabe der betreffende Monochromdruck dicht oder nur teilweise in Betracht kommt, von E. Albert (D. R. P. Nr. 161 912), ist gekennzeichnet durch die nachfolgende Hinzufügung der durch die Supplemente ausgeschalteten Dunkeltöne zu den einzelnen Druckplatten in irgend einem Stadium ihrer Entstehung oder durch eine solche Ausbildung der in irgend einem Stadium der Entwickelung zur Verwendung kommenden Supplemente, daß sie nur die Fehler der Gegenfarben korrigieren, die Wiedergabe der Dunkeltöne durch die Monochromnegative bez. durch die danach hergestellten Druckplatten jedoch möglichst unverändert lassen, so daß der Zusammendruck der Monochromdrucke mit einer besonderen Schwarzplatte nicht notwendig ist.

Verfahren zum Druck von photographischen Chromatgelatine-Reliefs mit gelösten, von den Reliefs aufgesaugten Farben von E. S. Shepherd (D. R. P. Nr. 161 519) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu bedruckenden Flächen mit einer Schicht von weicher Gelatine überzogen werden, die die Farben aus den Reliefs heraussaugt.

Verfahren zur Herstellung von photomechanischen Druckformen, bei denen die durch Auswaschen einer belichteten Chromatschicht freigelegten Stellen drucken, von B. Gisevius (D. R. P. Nr. 159 875), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Druckplatte an diesen Stellen vor dem Anbringen der Druckfarbe durch Überziehen mit einer Chromatalbuminschicht und Belichten dieser Schicht farbempfänglich bez. die Farbe nicht haltend gemacht wird.

Verfahren zur Herstellung von Druckformen durch Einätzung eines photographischen Asphaltbildes von C. G. Petit (D. R. P. Nr. 161 603) ist dadurch gekennzeichnet, daß die erste auf die Metallplatte aufgetragene, belichtete und entwickelte Asphaltschicht durch Erhitzung auf 300 bis 320° unangreifbar für die Lösungsmittel des Asphaltes gemacht, dann auf sie eine weitere Asphaltschicht aufgetragen und diese entweder durch das gleiche oder durch ein mittels veränderten Rasters erzeugtes Negativ belichtet wird, welches Verfahren mehrfach wiederholt werden kann.

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Industrie.

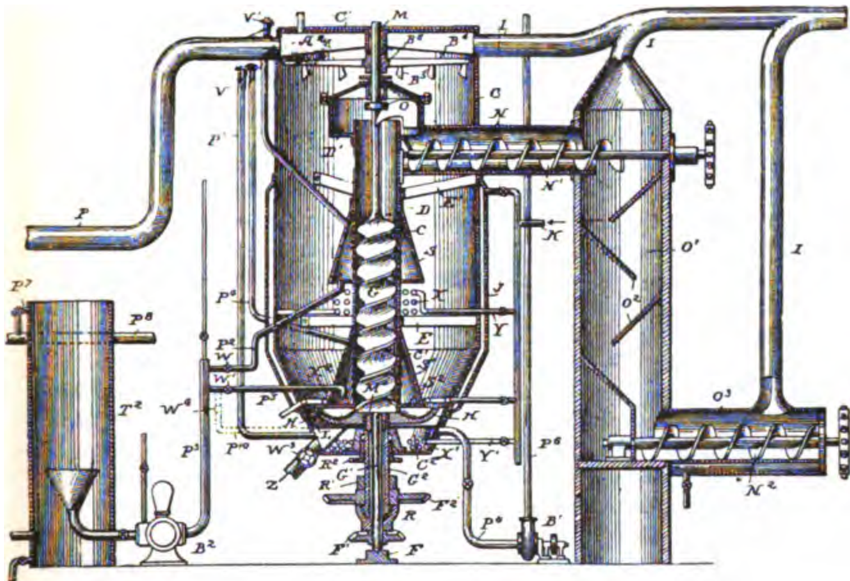
Fette und Schmiermittel.

Zur Extraktion von Fettstoffen eignet sich nach A. Sachs (D. R. P. Nr. 163 057) vorzüglich die flüssige Kohlensäure. Diese Extraktion erfolgt in der Kälte in geeigneten geschlossenen Gefäßen, welche die leichte Abtrennung der mit extrahierten Fettstoffen beladenen Kohlensäureflüssigkeit von den ungelösten bez. in der flüssigen Kohlensäure unlöslichen Rückständen gestatten. (Über die Kosten dieses Verfahrens wird nichts gesagt.)

Zur Gewinnung von Fetten aus Eingeweiden u. dgl. werden diese nach C. S. Wheelwright und J. T. Fiske (D. R. P. Nr. 165 576) gekocht, dann durch Rohr *P* (Fig. 50) in den oberen Teil des luft- und dampfdicht abgeschlossenen Behälters *C* geleitet. Dieser wird durch einen von dem Armkreuz A^2 getragenen dampfdichten Deckel C^1 abgeschlossen, der mit einer Bohrung zum Einsetzen eines Dichtungsringes versehen ist. An seinem unteren Ende ist der Cylinder *C* konisch ausgebildet und durch eine Vakuumkammer C^2 abgeschlossen. Ferner ist der Cylinder *C* auf seiner Außenseite mit einem Dampfmantel *J* versehen, dem der Dampf durch die Dampfleitung *K* zugeführt wird. Nach oben wird die Vakuumkammer C^2 durch ein Sieb *L* abgedeckt. In den Cylinder *C* ist ein kleinerer Cylinder *D* vermittels der Armkreuze *E*, E^1 eingebaut, die ein Hochheben des Cylinders *D* unter Wirkung der Transportschnecke *G* und der durch diese transportierten Stoffe verhindern. Die Schraube *G* ist dicht in dem Cylinder *D* geführt und dreht sich mit dem in *F* gelagerten und durch das Zahnrad F^1 in Drehung versetzten Schraubenschaft G^1. Die flügel- oder propellerartigen Schaufeln *H*, *H* drehen sich mit wenig Spielraum in dem konischen Teil des Cylinders *C*, unmittelbar über dem Sieb *L*, wobei die Schaufeln *H* auf der hohlen, den Schaft G^1 umgebenden Welle G^2 gelagert sind. Die Welle G^2 ist in dem gleichfalls hohlen ausgeführten Lager *R* gelagert, trägt einen Stellring R^1 sowie eine zum Abdichten des Bodens der Kammer C^2 bestimmte Stopfbüchse R^2 und wird durch das Zahnrad F^2 in Drehung versetzt. Das Abdichten des Schaftes G^1 gegen die hohle Welle G^2 er-

folgt durch eine Stopfbüchse M^1. Die Transportschnecke G und die Schaufeln H drehen sich in entgegengesetzter Richtung zueinander. Auf

Fig. 50.



dem kleineren Cylinder D wird in irgend einer geeigneten Weise eine konisch ausgebildete Vakuumkammer S befestigt und die Cylinderwandung an der die Kammer S tragenden Stelle mit Bohrungen c versehen. Von der Kammer S zweigt einerseits ein Rohr P^1 mit dem Luftventil V^1 ab, während andererseits ein mit dem Ventil W versehenes Rohr P^2 die aus den Eingeweiden o. dgl. abgeschiedene Flüssigkeit aus der Kammer S nach dem Rohr P^3 leitet. — Am unteren Ende des Cylinders D ist eine in gleicher Weise wie die Kammer S ausgebildete Kammer S^1 angeordnet. Durch die nach außen gehende Wandung der Kammer S^1 und die nach innen gehende Wandung des konischen Teiles des Cylinders C wird den in den Cylinder C eingeführten Eingeweiden eine bestimmte Richtung gegeben. Sie werden nach den Schaufeln H geleitet und durch den an der Kammer S^1 angeordneten Boden S^2 daran verhindert, daß sie von den Schaufeln H herabfallen; ferner bewirkt der Boden S^2 ein sicheres Zuführen der unmittelbar unter ihm liegenden Eingeweide zu der Transportschnecke G, während die außerhalb der Bodenfläche liegenden über die Schaufelseiten auf das Sieb L herabfallen. Die Wandung des Cylinders D ist an der die Kammer S^1 tragenden Stelle mit Bohrungen c^1 versehen. Die Kammer S^1 steht einerseits durch das mit dem Luftventil V versehene Rohr P^4 mit der äußeren Luft in Verbindung, andererseits durch das mit dem Ventil W^1 versehene Rohr P^5 mit dem Rohr P^3.

— Während des Betriebes muß die Temperatur innerhalb des Cylinders D so groß sein, daß das extrahierte Fett in flüssigem Zustand gehalten wird, da dieses sonst die Bohrungen c und c^1 der Cylinderwandung und diejenigen des Siebes L verstopfen würde. Um eine genügend große Erhitzung zu erzielen, wird außer dem Dampfmantel J eine durch das Rohr Y von dem Dampfcylinder K aus gespeiste Heizschlange X unmittelbar unter der Kammer S um den Cylinder D herum angeordnet; eine zweite durch das Rohr Y^1 von dem Dampfrohr K aus gespeiste Heizschlange X^1 befindet sich in dem Raum C^2 unter dem Sieb L. Eine dritte Heizschlange X^2 liegt unmittelbar über dem Boden S^2 der Kammer S^1. Die Kammer C^2 ist zwecks Reinigung mit einem Rohr Z nebst Ventil W^3 versehen. — Die Eingeweide, die durch das Rohr P nach dem Kessel C befördert werden, fallen in diesem herab und werden durch die Schaufeln H der Transportschnecke G zugeführt, während ein Teil der in den Eingeweiden enthaltenen Flüssigkeit direkt über die Schaufeln H abläuft und durch das Sieb L nach der Kammer C^2 abtropft. Von dieser Vakuumkammer C^2 wird die Flüssigkeit durch die Pumpe B^1 und das Rohr P^6 nach einem Sammelbehälter gedrückt. Die festen Bestandteile der Eingeweide werden durch die Transportschnecke G in dem Cylinder D hochbefördert, wobei das in den Eingeweiden enthaltene Wasser und die sonstige in diesen enthaltene Flüssigkeit durch die Bohrungen c in die Vakuumkammer S^1 tritt. Aus dieser Kammer wird das Wasser durch die Pumpe B^2 über die Rohre P^5 und P^3 in den Behälter T^2 gedrückt. Die so teilweise entwässerten Eingeweide werden durch die Schnecke G in dem Cylinder D um ein weiteres Stück nach aufwärts befördert, und es wird, sobald die Eingeweide an dem mit den Bohrungen c versehenen Teil des Cylinders D innerhalb der Kammer S angekommen sind, das in ihnen nun noch enthaltene Wasser durch die Bohrungen c nach der Kammer S abgezogen, aus der es vermittels der Pumpe B^2 durch die Rohre P^2 und P^3 ebenfalls nach dem Behälter T^2 geleitet wird. Die nunmehr entwässerten Eingeweide gelangen unter Wirkung der Schnecke G in den Behälter D^1, aus dem sie durch die sich drehende Streichklinke O nach dem horizontal gelagerten, an dem Cylinder D und dem Behälter D^1 befestigten Cylinder N gelangen. Die in diesem Cylinder gelagerte und in Drehung versetzte Transportschnecke N^1 befördert die Eingeweide in den aufrecht stehenden Behälter O^1, der seitlich etagenweise und gegeneinander angeordnete Platten O^2 trägt, auf die die Eingeweide bei ihrem Niederfallen nacheinander aufschlagen und sich zerteilen. Aus dem Behälter O^1 gelangen die so voneinander getrennten Eingeweide nach dem Cylinder O^3, aus dem sie vermittels der Transportschnecke N^2 herausbefördert werden. Das fetthaltige Wasser gelangt zunächst nach dem Behälter T^2. In diesem steigt das Öl oder das in flüssigem Zustande befindliche Fett hoch und wird von da durch die Rohre P^7 und P^8 nach einem Sammelbehälter geleitet, während die spezifisch schwerere Flüssigkeit aus dem Behälter T^2 in den nächsten Behälter gelangt, um dort einer weiteren Reinigung unterworfen zu

werden und so fort. Der Schneckenschaft G^1 trägt nahe an seinem oberen Ende eine vermittels der Nabe B^6 befestigte, mit Zähnen B^5 versehene Abstreichstange B^4. Von dem Kessel C, dem Behälter O^1 und dem Cylinder O^2 zweigt je ein Rohr I ab, die sich zu einem einzigen Rohr vereinigen, das für den Abzug des Geruches, der Gase u. s. w. dient.

Zur Entfernung des in Extraktionsrückständen noch enthaltenen Fettlösungsmittels behandelte E. Bergmann und T. Berliner (D. R. P. Nr. 156062) dieselben mit angesäuertem oder alkalischem Wasser.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 157406) kann das Verfahren dadurch vereinfacht werden, daß dem Extraktionsgut zur Erhöhung der molekularen Anziehungskraft die Säure oder das Alkali vor der Extraktion zugesetzt wird, worauf die Entfernung des Extraktionsmittels aus dem extrahierten Material durch einfachen Zusatz von Wasser bewirkt wird. — Für die praktische Ausführung sind oft nur geringe Mengen dieser Zusätze nötig, so daß die Säure oder das alkalische Reagens auch in Gasform zugeführt werden kann, wenn z. B. Salzsäure, schweflige Säure oder Ammoniak angewendet wird. Knochen werden gebrochen und den Dämpfen von Salzsäure oder brennendem Schwefel ausgesetzt. Da nur etwa 1 bis 2 Proz. Salzsäure oder schweflige Säure, auf das Gewicht der Knochen berechnet, nötig sind, um denselben ein größeres Benetzungsvermögen für Wasser zu verleihen, so verdünnt man die Gase zweckmäßig mit Luft. Diese Behandlung kann nach oder vor dem Einfüllen in das Extraktionsgefäß geschehen. Die Knochen werden hierauf mit dem Fettlösungsmittel übergossen, welches in wenigen Stunden alles Fett löst. Hierauf läßt man Wasser einfließen, wodurch zwei Schichten entstehen. Ist das Extraktionsmittel spezifisch leichter als Wasser, so schwimmt es oben auf und kann oben abgezogen werden; ist es spezifisch schwerer, so bleibt es am Boden, wo es abgelassen wird, während das von oben nachsinkende Wasser das in dem extrahierten Material befindliche Extraktionsmittel verdrängt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 157407) werden anstatt Säure oder Alkali wässerige Salzlösungen verwendet, z. B. Chlormagnesiumlösung. Diese Verwendung wird sich in den Fällen empfehlen, in welchen Gefäße verwendet werden, die z. B. durch Salzsäure angegriffen werden, während man bei der Verwendung von Salzen auch eiserne Gefäße benutzen kann. Gegenüber der Verwendung von reinem Wasser soll durch den Zusatz von Salz der Vorteil erreicht werden, daß die Benetzbarkeit des extrahierten Materials erhöht, daß bei geeigneter Wahl des Salzes auf das extrahierte Material eine konservierende Wirkung ausgeübt und daß schließlich durch die im Zusatz von Salz bedingte Erhöhung des spezifischen Gewichtes der Verdrängungsprozeß beschleunigt wird.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 161648) wird, um im Falle der Verwendung eines Salzes die Entfernung des Extraktionsmittels durch Wasser ohne Zusatz beschleunigen zu können, das Salz nicht der

Verdrängungsflüssigkeit, sondern dem Extraktionsgut zugesetzt und das Extraktionsmittel nach der Extraktion mit Wasser verdrängt.

Ölfilter mit durch beweglichen Boden zusammenzudrückenden Filtermaterial von J. Deuss (D. R. P. Nr. 159 141) ist dadurch gekennzeichnet, daß der das Filtermaterial enthaltende Korb aus Draht o. dgl. in einem Cylinder *c* (Fig. 51) verschiebbar ist, und daß dessen unterer Boden *b* vermittels einer Schraubenspindel *s* gehoben und gesenkt werden kann, zu dem Zwecke, den Korb je nach der hydrostatischen Druckhöhe höher oder tiefer einstellen und das Filtermaterial festpressen, lockern und leicht einbringen zu können. Das Ausflußrohr *e* ist mit dem oberen Korbboden *a* fest verbunden und durch das Filtermaterial sowie den unteren Boden *b* des Korbes und Cylinderboden *c* hindurchgeführt, so daß es der Verschiebung des Filterkorbes nach oben oder unten zwecks Veränderung des Flüssigkeitsdruckes ohne weiteres folgt.

Bei der Reinigung der Öle und Fette mittels gespannten Dampfes wird nach C. Fresenius (D. R. P. Nr. 151 217) vor der Dampfbehandlung den Ölen und Fetten eine schwache Lösung von Alkalien oder Erdalkalien bez. deren Salzen zugesetzt, um etwa infolge der Wirkung des gespannten Dampfes freiwerdende geringe Mengen Fettsäure sofort unschädlich zu machen.

Aus einzelnen Röhrchen bestehende Vorrichtung zur Herstellung von Fettstangen von F. Thiel (D. R. P. Nr. 156 582)

Fig. 51.

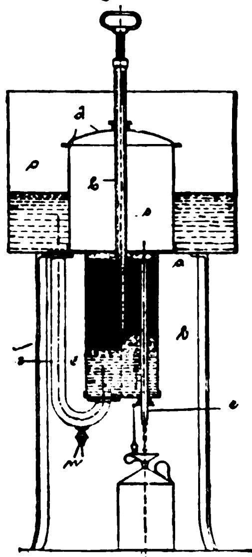
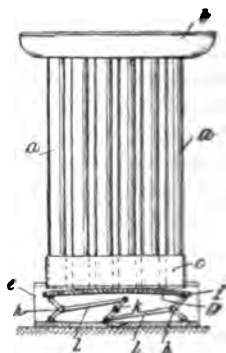


Fig. 52.



ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mündungen der durch einen Sockel *e* (Fig. 52) in der Lage gehaltenen Röhrchen durch eine mit einer elastischen Auflage *f* versehene Platte *g* geschlossen werden, die vermittels zweier Kniehebel *h*, zweier Zugstangen *l* und eines zweiarmigen Hebels *k* o. dgl. durch Drehen eines Handrades o. dgl. gehoben bez. gesenkt wird.

Die Herstellung von Buchenkernöl wird besprochen (Chem. Rev. 12, 11); der in Buchenkernen enthaltene giftige Stoff, Fagin genannt, ist alkaloidartig und hat seinen Sitz vorwiegend in der Samenhaut. Daher sind Kuchen von neugeschälten Buchecker stark giftig, während Kuchen aus geschälten Kernen in mäßigen Mengen beim Füttern der Tiere verwendet werden dürfen; nur Pferde, Maultiere und Esel sollen auch diese Kuchen nicht vertragen.

Weizenöl. Nach H. Snyder (Seifenfabr. 1904 Nr. 24) enthält das Weizenkorn etwa 1 bis 1,8 Proz., im Durchschnitt 1,4 Proz. Öl, ausschließlich in dem Keim, und da der Keim etwa 8 Proz. des eigentlichen Kornes ausmacht, so sind im Weizenkeim etwa 17,5 Proz. Öl vorhanden. Das Öl läßt sich aus den Keimen durch Lösungsmittel, wie z. B. Äther, Benzin und einige Sorten Gasolin gewinnen. Da es zu den nicht trocknenden Ölen gehört, so läßt es sich zur Herstellung von Farben nicht verwenden. Seine abführende Wirkung und seine geringe Neigung, ranzig zu werden, lassen sich durch Raffinieren beseitigen, so daß alsdann ein wertvolles Tafelöl erhalten wird. Das rohe Weizenöl kann außerdem in der Seifenfabrikation und für sonstige industrielle Zwecke Verwendung finden.

Chinesisches Bohnenöl. Nach W. Korentschewski und A. Zimmermann (Chemzg. 1905, 777) gibt es etwa 20 Gattungen von Pflanzen, welche ölhaltige Bohnen, Doutsa genannt, liefern. Einige von ihnen werden als Nahrungsmittel für Menschen, andere als Viehfutter, andere zur Gewinnung von Öl benutzt. Letzteres bildet eines der beliebtesten Nahrungsmittel der Chinesen und wird von diesen in allen möglichen Formen in ungeheuren Mengen verzehrt. Aus einigen Gattungen der Bohnen wird auch eine Art Nudeln unter dem Namen „Fintjaopse“ bekannt, hergestellt; sie bildet einen bedeutenden Handelsartikel. Das Öl dient den Chinesen auch in großen Mengen zu Beleuchtungszwecken. Das Öl wird durch Zerdrücken der Bohnen und warmes Auspressen gewonnen. Untersucht wurden 4 verschiedene Proben Bohnenöl. 1. Frisches Öl, direkt aus der Fabrik von Jun-Schin-Hui in Alt-Charbin bezogen. 2. Gekauft in einem Marktladen des Chinesenviertels in Charbin. 3. und 4. Gekauft in 2 verschiedenen Straßenläden am Hafen in Charbin. Hier wird ausschließlich das Öl nach der Klärung verkauft:

	I	II	III	IV
Wassergehalt	1,80 Proz.	0,59 Proz.	0,34 Proz.	0,13 Proz.
Spez. Gew. bei 15°	0,9264	0,9287	0,9270	0,9276
Erstarrungspunkt	—15°	—14,8°	—15,3°	—14,6°
Verseifungszahl (Köttstorfersche Zahl)	207,9	212,6	208,0	209,8
Ätherzahl	206,8	203,9	206,8	207,7
Fettsäuren	94,28 Proz.	94,02 Proz.	93,88 Proz.	93,60 Proz.
v. Hüblsche Jodzahl	114,8	126,0	137,2	130,17
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	+ 16,4°	+ 16°	+ 17°	+ 17,3°
Schmelzpunkt der Fettsäuren	+ 20,5°	+ 20°	+ 21°	+ 21°
Maumenésche Probe	104°	102°	116°	104°
Säuregrade	1,86°	15,46°	3,92°	3,70°

Ausländische Fette und Öle untersuchte A. Schröder (Arch. Pharm. 1905, 628). Tangkalekfett aus den Samen von Lepidadenia Wightiana Nees (Java) bestand aus 1,44 Proz. unverseifbaren Substanzen, 2,6 Proz. Olein, 95,96 Proz. Laurin. Berechnet man die vorhandene Menge freier Fettsäuren als Ölsäure, so ergaben sich 1,67 Proz. freie Fettsäuren, welche den Triglyceriden beigemengt sind. — Die Samen von Hevea brasiliensis ergaben 24 bis 27 Proz. Öl, welches wesentlich Palmitinsäure enthält.

Zur Gewinnung von Baumwollsamenöl werden nach Mac Farlane und Reinohl (Corps gras 1905, 114) Bauwollsamen mit Potasche oder Ätznatronlauge behandelt; man kann die Lösungen auch mit Melasse, die bereits einer Gärung unterworfen war, versetzen. Die Samenkörner werden so lange in dem Bottich gelassen, bis die Hülsen sich von den Kernen lostrennen, die dann als ganze Körner auf der Oberfläche schwimmen, wo sie angesammelt und zur Ölbehandlung weiter verarbeitet werden. Die Lauge soll eine Stärke von 2 bis 5° Bé. und eine Temperatur von 35 bis 65° haben. Die Einwirkungsdauer beträgt 20 bis 30 Minuten oder länger, je nach dem Alter der Saat. Während dieser Behandlung werden die Keime weich; ältere Saat ist hart und trocken, und daher muß bei ihr höhere Temperatur und stärkere Lauge angewandt werden. Die Stärke der Lauge soll bei neuer Saat 2°, bei 1- bis 2jähriger 4° und bei 3- bis 4jähriger Saat 5° Bé. betragen. Bei Anwendung von Melasse stellt man erst eine Lauge von 2° Bé. her und setzt dann so viel von der Melasse hinzu, bis die Lauge 4° oder 5° Bé. zeigt. — Nachdem die so enthülsten Kerne geschroten sind, werden sie in einem Bottich erhitzt, um die Ölzelle zu öffnen und das Wasser verdunsten zu lassen. Die geschrotenen Kerne werden dann in der üblichen Weise auf Öl verarbeitet. Man muß zu dem erhaltenen Öl noch weiteres Alkali hinzusetzen, um es von den Unreinigkeiten zu trennen. Man versetzt dann das Öl unter Umrühren mit Kochsalz und läßt absitzen, wobei die Unreinigkeiten zu Boden sinken.

Baobaböl. Die Früchte des Affenbrotbaumes (Adansonia) sind ovalen Kürbissen ähnlich gestaltet und enthalten nierenförmige, etwa 1 mm dicke Samen in holziger Schale. Die ganzen Körner wiegen etwa je 1 g; sie enthalten ungefähr 63 Proz. eigentlichen Samen, der wieder zu etwa 63 Proz. aus Fett besteht. Auf Madagaskar werden die Samen mit Wasser ausgekocht, um das Fett zu gewinnen. Dasselbe ist bei 34° flüssig, von angenehmen Geruch und Geschmack und zu Speisezwecken, insbesondere zur Herstellung einer Pflanzenbutter, sehr geeignet. — Ähnlich ist die im Nigerbassin sehr verbreitete und dem Baobabfett sehr ähnliche Karitébutter. (Augsb. Seifenzg. 1905, 40.)

Öl von Calophyllum inophyllum. Nach G. Fendler (Apoth. 1905, 6) sind die runden Früchte hell gelbbraun bis schwarzgrau und haben 2,5 bis 4 cm Durchmesser. Die Fruchtschale ist hart und spröde, wenige mm dick; die Samen sind gelblich weiß, fleischig. Der Oelgehalt schwankt zwischen 50 und 55 Proz. Das filtrierte Öl ist gelb-

grün, von schwachem Geruch und bitterem, kratzendem Geschmack, mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnis mischbar, nicht aber mit absolutem Alkohol. — Spez. Gew. bei 15° 0,942, Reichert-Meißlsche Zahl 0,13, Verseifungszahl 196, Jodzahl 92,8, Säurezahl 28,45. — Das Öl kann durch Sodalösung von einem grünen Harz befreit werden; letzteres ist dunkelgrün, bei gewöhnlicher Temperatur butterartig, in Alkohol mit hellgrüner Farbe löslich. Sowohl Harz wie Öl haben für Frösche giftige Eigenschaften, ersteres in weit bedeutenderem Grade. Die Fettsäuren des Calophyllumöls bestehen aus Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. Das Öl dürfte in der Seifenfabrikation Verwendung finden können.

Zum Bleichen von Fetten empfiehlt Hirzel (Chem. Rev. 1904, 116) Floridableicherde, ein in Florida gewonnenes Silikat folgender proz. Zusammensetzung:

56,53 Kieselsäure,
11,57 Tonerde,
6,29 Magnesia,
3,32 Eisenoxyd,
3,06 Calciumoxyd,
17,95 Wasser,
1,28 Alkali und Differenz.

Zur Herstellung von Olivenöl werden nach A. Kuess und A. Furero (Z. angew. 1905, 350) die Oliven zu einem feinen, gleichförmigen Brei zermahlen. Der Brei wird, nachdem man das „jungfräuliche“ Öl hat ablaufen lassen, mit einer sehr verd. Natriumcarbonatlösung angefeuchtet und in einer alkalischen Lauge auf eine Temperatur von nicht über 40° erhitzt. Durch einen Strahl Preßluft wird der Brei in beständiger Bewegung gehalten. Nach 6 Stunden läßt man die Mischung ruhen. Nachdem die zu Boden gesunkenen Olivenkerne und die alkalische Flüssigkeit von unten abgezogen sind, wird eine kalte verd. Alaunlösung zugesetzt, worauf man abermals mittels Preßluft umrührt und einige Stunden lang einen elektrischen Strom hindurchleitet. Die harzigen Stoffe werden zusammen mit allen festen Bestandteilen durch den Alaun ausgefällt. Das filtrierte Öl ist von heller Strohfarbe und hat fast gar keinen Geruch, auch fehlt ihm das dem auf gewöhnlichen Wege erzeugten Olivenöl eigentümliche Fruchtaroma. — Die behandelten Oliven enthielten 26,85 Proz. Fettstoffe, 39,75 Proz. Wasser, 33,40 Proz. Faserstoffe, der Ölertrag stellte sich auf 25,15 Proz. Durch Behandlung des Rückstandes, der nach Verdampfung des Wassers nicht mehr als 4 bis 5 Proz. Fett enthält, mittels des Sulfidverfahrens wurde noch ein weiteres Prozent erhalten. Bei Anwendung des Preßverfahrens stellte sich der Ölertrag gleichartiger Oliven auf nur 23,65 Proz. Der Konsulatsbericht fügt ein Gutachten der Firma S. Rae & Cp. in Livorno bei, demzufolge die Prüfung einer Probe des nach dem neuen Verfahren erzeugten Öls ergeben hat, daß es das natürliche Aroma vom Olivenöl vollständig verloren und statt dessen einen unangenehmen, tatsächlich

widrigen Geschmack angenommen hat, daß es indessen neutral, d. h. nahezu völlig frei von den natürlichen Ölsäuren ist.

Pottwaltran von Physeter macrocephalos bildet nach G. Fendler (Chemzg. 1905, 555) ein hellgelbes, schwach tranig, aber nicht unangenehm riechendes Öl, aus welchem reichlich kristallinische Massen von Walrat abgeschieden waren, die sich zum Teil breiig abgesetzt hatten, zum Teil in Form von Klumpen in der Flüssigkeit schwammen. Im Eisschrank erstarrte die ganze Masse kristallinisch, so daß es mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums nicht möglich war, bei dieser Temperatur den festen vom flüssigen Anteil zu trennen. Die gefrorene Masse wurde daher bei Zimmertemperatur (etwa 20°) 3 Tage lang stehen gelassen und alsdann durch ein Tuch gegossen. Der so erhaltene feste Anteil wurde vom anhaftenden Öl getrennt, und es wurden auf diese Weise 1,5 k = 15 Proz. vom Tran rohen Walrats erhalten. Das von auskristallisiertem Walrat getrennte flüssige Anteil des Tranes, bekannt unter dem Namen Walratöl oder Spermacetiöl, war nach dem Filtrieren hellgelb, dünnflüssig, von schwach tranartigem Geruch und Geschmack. Er zeigt folgende Konstanten:

Spez. Gewicht	0,8781 (20°)
Erstarrungspunkt	15,5°
Schmelzpunkt	18,0°
Reichert-Meißlsche Zahl	0,60
Verseifungszahl	150,3
Jodzahl	62,2
Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen (Alkohole)	39,17 Proz.

Die Säurezahl betrug 13,2, entsprechend 6,6 Proz. Ölsäure.

Reinigung von Pflanzenölen. Nach G. Benz (Allg. Chemzg. 1905, 500) wird die Trübung der Öle durch Pflanzenschleim, Pektin und pflanzliche Eiweißstoffe verursacht. Zur Beseitigung derselben können Temperaturen von über 40° nicht angewendet werden, weil die Öle bei dauernder Erwärmung auf 40° und darüber geschmacklich leiden. Bei den Versuchstemperaturen von 5, 10, 20 und 35° war nach Verlauf von 14 Tagen nur ein Teil und erst nach 4 Wochen nahezu die Gesamtmenge der ausscheidbaren Stoffe ausgefällt. Es scheinen sich hierbei gärungsähnliche Vorgänge in den Ölen zu vollziehen, welche die Ausscheidung bewirken. Bei Versendung nach vierwöchentlicher Warmlagerung und Filtration würden demnach Ausscheidungen nur mehr in geringem Grade auftreten, blank und klar halten sich jedoch die Öle auch nach dieser Zeit nicht. Dagegen ist dies zu erreichen, wenn die Öle einige Tage einer Temperatur von etwa — 4° ausgesetzt werden. Nicht nur, daß nach dieser Behandlung alle fällbaren Substanzen ausgeschieden sind, sondern die Öle sind dann auch heller, zeigen schöneres Aussehen und haben an Güte und Feinheit des Geschmackes gewonnen. Die in der Kälte ausgeschiedenen Stoffe sind nur zum kleinen Teile wieder in der Wärme löslich.

Technische Reinigung von pflanzlichen Ölen. Nach C. Niegemann (Chemzg. 1905, 465) kamen die Unzuträglichkeiten, welche sich in der Ausscheidung von Schleimstoffen, sowie in einer Erhöhung des Unverseifbaren in den blanken pflanzlichen Ölen gegenüber den Angaben der Literatur äußern, bisher bei Speiseölen (besonders Mohnöl) nur in verhältnismäßig geringem Maße vor, da die Speiseöle bekanntlich kalt geschlagen wurden. Bei Leinölen wurde das Trüben schon seit langen Zeiten beobachtet und als ein nicht zu vermeidendes Übel betrachtet. Schon bei den bei mäßigen Temperaturen gepreßten Leinölen trat nach kurzem Aufbewahren Trübung ein, und auch ein abgelagertes und filtriertes blankes Öl setzte nach und nach wieder neue Flocken ab. Eine wesentlich stärkere Trübung, die stellenweise schon bei geringen Mengen bald einen fingerdicken Bodensatz darstellte, zeigen die bei der jetzt allgemein üblichen Temperatur von 70 bis 80° geschlagenen Leinöle. Die verhältnismäßig geringe Wiederauflösbarkeit wurde bei kalt gepreßtem Leinöl festgestellt, während aus derselben Saat und zu derselben Zeit heiß geschlagene Öle Schleimstoffe enthielten, welche ausgeschieden zum überwiegenden Teile wieder in Lösung gingen. Diese große Löslichkeit der Schleimstoffe in den Ölen und der dementsprechend sich durch Oxydation in größerer Menge absetzende Schleim geben zu zahlreichen Unannehmlichkeiten Veranlassung.

Zur Neutralisation der Speiseöle mischt sie P. H. Klein (Corps gras 1905, 66) mit alkoholischer Kalilauge, welche die freien Fettsäuren verseift. Die gebildete Kaliseife löst sich in Alkohol und diese Flüssigkeit steigt wegen ihres leichteren spez. Gewichtes an die Oberfläche des Öles. Man trennt durch Ablassen des Öles die Schichten mittels eines geeigneten Kegelventils und vertreibt nach 1 bis 2maligem Waschen mit absolutem Alkohol die Spuren des Alkohols durch Erhitzen des Öles auf 90°. Aus der alkoholischen Seifenlösung wird der Alkohol in gewöhnlichen Destilliergefäßen abdestilliert.

Tetrachlorkohlenstoff als Fettlösungsmittel ist nach O. Brücke (Chem. Rev. 1905, 299) namentlich für die Gewinnung von Knochenfett vorteilhafter als Benzin. — H. May (Chemzg. 1905, 827) bestreitet dieses. — M. Stern (Chem. Rev. 1905, 236) behauptet folgende Vorteile des Tetrachlorkohlenstoffs (der Kürze wegen „Tetra“ genannt): 1. Absolute Feuerungefährlichkeit, 2. bessere Qualität des extrahierten Fettes, 3. bessere Qualität des entfetteten Rückstandes, in denen Knorpel- und Leimsubstanzen noch vollständig erhalten sein sollen, 4. billiger Betrieb durch Ersparnis an Dampf und Kühlwasser, 5. größere Sparsamkeit im Verbrauch an Lösungsmitteln. — Dagegen Nachteile der Tetraextraktion: 1. Verzinsung und Amortisation der annähernd doppelt so teuren Anlage wie bei der Benzin- oder Schwefelkohlenstoffextraktion und 2. Preisunterschied der Lösungsmittel; denn 100 k Tetra kosten etwa 65 Mk., wogegen 100 k Benzin 14 Mk. kosten.

Verhinderung der Entzündlichkeit von Benzin u. dgl. Wenn man nach Duonet (Chem. Rev. 1905, 16) Äther, Alkohol, Benzin,

Collodium u. dgl. Tetrachlorkohlenstoff beimischt, so verlieren die Flüssigkeiten nicht nur ihre überaus leichte Entzündlichkeit, sondern sie brennen überhaupt nicht mehr. Bei Benzin bedarf es eines Zusatzes von 25 bis 30 Proz. Tetrachlorkohlenstoff, um dasselbe unverbrennlich zu machen. Auch soll es sich empfehlen, den Chlorkohlenstoff als Feuerlöschmittel zu benutzen, da er jede Flamme sofort zum Verlöschen bringt.

Das Ranzigwerden der Fette wird nach M. Winkel (Apoth. 1905, 690) besonders durch Zersetzung der Ölsäure veranlaßt. Reine Ölsäure wurde bei 40° stehen gelassen und nach verschiedenen Zeiten untersucht. Schon nach 2 Tagen traten die von Kreis und von Schmid angegebenen Reaktionen auf ranzige Fette ein: Phloroglucinsalzsäure färbte rotviolett und salzsaures Metaphenylendiamin erzeugte in dem durch Dampfstrom aus der Ölsäure erhaltenen Destillat schwache Gelbfärbung, das Gewicht der Ölsäure nahm proportional der Länge der Zeit zu, die Jodzahl und Säurezahl nahmen ab:

	Käufliche Ölsäure	nach 2 Wochen	nach 3 Wochen
Jodzahl	90,1	84,2	71,3
Säurezahl . . .	33,7	32,9	31,64

Gewichtszunahme nach 1 Tag	0,233 Proz.
„ „ 5 Tagen	1,225 „
„ „ 7 „	1,503 „

Nach Verlauf von 3 Wochen hatte die Ölsäure eine grünlichgelbe Farbe angenommen und ihr Geruch war ein ausgesprochen ranziger. Darnach zeigt sich eine vollkommene Übereinstimmung sowohl in Bezug auf die Verdorbenheitsreaktionen, als auch in Bezug auf die Analysenresultate. Die Bestimmung der Jodzahl zeigt, daß die Ölsäure bei der Zersetzung der Fette in erster Linie in Mitleidenschaft gezogen wird; auch nur kurze Zeit belichtete oder erwärmte Fette geben erheblich niedrigere Jodzahlen. Ähnlich den Fetten nimmt die Jodzahl der Ölsäure durch direkte Belichtung schneller ab, als durch bloßes Erwärmen. Es nimmt der Sauerstoff der Luft in erster Linie an dem Eintritt des Zersetzungsprozesses in den Fetten und in der reinen Ölsäure Teil. Bakterienwirkung oder Fermentwirkung, Feuchtigkeitsgehalt, Licht und Wärme sind zu diesen Oxydationsvorgängen nicht notwendig, sie unterstützen dieselben jedoch in mehr oder weniger hohem Maße. — Es sind aus der Ölsäure und nicht aus dem Glycerin hervorgegangene Aldehyde, welche die Verdorbenheitsreaktion hervorrufen. Der praktische Wert dieser Reaktionen ist gering, denn gerade die Butter und nach Lewkowitsch auch das Kokosnußöl gaben beim Ranzigwerden diese Reaktion nicht. Alle anderen ranzigen Fette gaben diese Reaktion allerdings, jedoch zeigen schon diese beiden Ausnahmen, daß die Art der Zersetzung zwar die gleiche sein kann, daß aber die dabei entstehenden Produkte nicht immer dieselben sind; im Gegenteil, sie sind je nach dem Fett recht verschiedenartig und können daher einheitliche chemische Reaktionen auf solch verschiedenartige Körper nicht angegeben werden. Die Aufnahme des Sauerstoffs in die ungesättigten Säuren erklärt also die

Beobachtungen an der Ölsäure und gleichzeitig diejenige, welche man macht, wenn Fette durch Licht oder Wärme oder beim bloßen Stehen an der Luft zersetzt werden. Ausgesprochene Ranzigkeit ist weiter vorgeschrittene Zersetzung der Fette, bei welcher gleichzeitig Mikroorganismen oder Enzyme mitwirken können.

Traubenkernöl. F. Ulzer und K. Zumpfe (Österr. Chemzg. 8, 121) haben gefunden, daß das Traubenkernöl neben etwa 10 Proz. Glyceriden fester Fettsäuren zum größten Teil aus dem Glyceride der Linolsäure besteht, neben welchem noch die Glyceride der Ölsäure, der Ricinolsäure und auch in geringer Menge Linolensäureglyceride vorhanden sind.

Zur Herstellung von Knochenöl wird nach F. Hartl (Chem. Rev. 1905, 214) Benzinknochenfett auf 60 bis 70° erwärmt und unter fortwährendem Umrühren auf 15 hk Benzinknochenfett 15 k reine 30grädige Sodalösung hinzugesetzt, in der man 7,5 k Kochsalz aufgelöst hat. Die Masse läßt man 8 Stunden in Bewegung. Man kühlt dann auf 25 bis 30° ab und setzt nun eine gesättigte Lösung von 7,5 k doppeltchromsaurem Kali und nach einiger Zeit 23 bis 30 k rauchende Salzsäure hinzu und fährt mit dem Umrühren so lange fort, bis die Bleichung beendet ist, d. h. bis sich ein weißer Schaum mit grünem Schein zeigt. Mittels rotierender Pumpen befördert man das Fett in die Waschbottiche, in denen es auf geeignete Weise mit Dampf mehrere Male gewaschen wird, bis das Fett von der Säure befreit ist. Das von den Waschwassern getrennte Fett läßt man in Holzbottichen erkalten und preßt es am besten in hydraulischen Pressen von 300 Atm. Druck ab. In dem Holzbottich befindet sich eine Kühlschlange mit Wasser, damit sich möglichst viel Stearin abscheidet, wodurch man ein besseres und klareres Produkt erhält. Das abgepreßte Öl läßt man in Kühlbehältern nochmals sich klären, wobei sich weiteres Stearin zu Boden setzt. Das Öl wird aus diesem Behälter abgezogen, während der Bodensatz für sich gepreßt wird. — Bei besonders dunklen Qualitäten Knochenfett wiederholt man den Bleichprozeß, doch braucht hierbei das Waschwasser vom ersten Prozeß nicht ganz säurefrei zu sein. Man mache mit dem Rohmaterial stets einen Vorversuch, da sich nicht alle Knochenfette bleichen lassen. — Die Ausbeute beträgt 65 bis 70 Proz. Knochenöl, wovon etwa 50 Proz. kältebeständig, bei — 15°, sind. Es sind 3 bis 5 Proz. Verluste anzunehmen. — Knochenöl dient nicht nur als Schmiermaterial ungemischt oder zum Verbessern von Mineralschmierölen (Heißdampfcylinderöl), sondern wird auch bei der Lederverarbeitung (Chromgerbung, Degras) angewandt.

Das Verfahren zum Zerlegen des Wollfettes von J. Lifschütz (D. R. P. Nr. 163254) besteht darin, daß Lösungen des Wollfettes über Knochenkohle einige Zeit stehen gelassen werden. Durch die Knochenkohle erfolgt eine Scheidung der Bestandteile des Wollfettes, die nun durch Lösungsmittel geeigneter Art aus der Knochenkohle getrennt ausgezogen werden können. Übergießt man z. B. gut geglühte

Knochenkohle mit einer etwa 10proz. Wollfettlösung in Benzin und gießt die Lösung nach einigen Stunden wieder ab, so erhält man zwei verschiedene Fettarten innerhalb und außerhalb der Kohle, die von ganz verschiedener Natur sind. Die Fettlösung hat dann etwa $2^1/_2$ bis 3 Proz. der ursprünglich in Lösung gewesenen Fettmenge an die Kohle abgegeben. Geht man z. B. von einem Wollfett aus, das etwa 550 Proz. Wasser aufzunehmen vermag, so nimmt das in Benzin gelöste Wollfett nach Entfernung des Lösungsmittels nur etwa 100 bis 200 Proz. Wasser auf, je nach der Qualität der verwendeten Handels-Knochenkohle. Mit in bekannter Weise sorgfältig von fremden Stoffen gereinigter Knochenkohle läßt es sich erreichen, daß z. B. ein Wollfett, das 550 Proz. Wasser aufnimmt, so entmischt wird, daß die Hauptmenge des Fetts (etwa 75 bis 80 Proz.), welche von dem Benzin in Lösung gehalten wird, nicht mehr als 10 bis 15 Proz. Wasser aufnehmen kann, während der Rest des Wollfettes (etwa 20 bis 25 Proz.) in der Kohle verbleibt und eine bedeutend erhöhte Wasseraufnahmefähigkeit zeigt. Dieser in der Kohle zurückgebliebene Teil, der in freiem Zustande in Benzin löslich ist, ist jetzt mit Benzin selbst durch wiederholtes Auskochen nicht ganz aus der Kohle zu entfernen. Gemäß vorliegender Erfindung wird er z. B. mit Spiritus, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff u. dgl., die sich leicht von der Kohle trennen lassen, oder mittels Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien ausgezogen. — Es werden z. B. 100 k Wollfett (am besten nach dessen Trennung von den freien Fettsäuren) in 9 hl Benzin gelöst und auf geglühte Knochenkohle gegeben. Das Gefäß wird 5 bis 6 Stunden auf 50 bis 60° erwärmt. Die Lösung wird dann in eine Destillierblase abgelassen und die Kohle mit Benzin so lange berieselt, bis letzteres den Grad des reinen Benzins zeigt. Nach dem Abdestillieren des Benzins erhält man ein Fett, das eine nur mangelhafte Wasseraufnahmefähigkeit besitzt. Die Knochenkohle wird nach dem Abblasen des Benzins mit Dampf mit Spiritus ausgezogen und ergibt ein fettartiges, sehr zähes und klebriges Produkt von so starker Wasseraufnahmefähigkeit, daß schon zwei Teile genügen, um z. B. bei 98 T. Paraffinsalbe eine hohe Wasseraufnahmefähigkeit hervorzurufen.

Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Fettstoffe der Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle (D. R. P. Nr. 163 387) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die tierischen und pflanzlichen Öle, Fette und Wachsarten bei Temperaturen von ungefähr 60 bis 80° mit wasserlöslich gemachten Harzölen verrührt. — Bienenwachs wird mit etwa 20 Proz. eines nach Pat. 148 168 hergestellten wasserlöslichen Harzöls in der Weise versetzt, daß man das geschmolzene Wachs mit dem schwach erwärmten Öl verrührt. — Carnaubawachs wird bei gleicher Behandlungsart dadurch löslich gemacht, daß man es mit 25 Proz. des erwähnten wasserlöslichen Harzöls verrührt. — Um wasserlösliches Wollfett zu erhalten, wird neutrales Wollfett mit etwa

25 Proz. wasserlöslichen Harzöls verrührt. Um die wasserlöslich gemachten Wachsarten in Wasser zu lösen, werden sie mit etwas lauwarmem Wasser angerührt, und wenn ein gleichmäßiger Brei entstanden ist, wird mehr Wasser in passender Menge zugesetzt. — Das wasserlösliche Wollfett emulgiert sich ohne weiteres in jedem Verhältnis.

Zur Herstellung von Mineralöl-Emulsionen wird nach J. Stockhausen (D. R. P. Nr. 159 220) 1 k der nach Pat. 113 433 hergestellten gelatineartigen Seife in 1 *l* Wasser gelöst und mit 100 bis 300 g Mineralöl unter Kochen und Umrühren versetzt. Die erhaltene Mischung ist völlig klar und gleichmäßig und löst sich in viel Wasser (etwa 5 bis 10 g auf 1 *l*) vollständig klar bis schwach milchig auf. Bei Anwendung von mehr Mineralöl, bis etwa 1 k, bleibt die Mischung wohl noch klar, ergibt aber mit Wasser stärkere Emulsionen, die sich jedoch tagelang halten. Das Produkt kann beispielsweise Verwendung finden: 1. in der Färberei für die Avivage, wobei sehr schöne Farbeffekte erzielt und neben tadellosem Griff eine absolute Sicherheit gegen Ausschlag erreicht wird; 2. als Zusatz zu Farbbädern und zu Appretur- und Schlichtmassen; 3. in der Spinnerei zum Einfetten von Gespinstfasern vor dem Verspinnen, also z. B. als Ersatz für Olein und andere Wollschmelzmittel. Man arbeitet hier bedeutend sparsamer und billiger und hat nicht die Nachteile, die z. B. der hohe Gehalt an unverseifbaren, unauswaschbaren Bestandteilen bei Olein mit sich bringt. Die Schmierfähigkeit der neuen Ölemulsion ist bedeutend; 4. zum Entfernen von Mineralölflecken aus Stoffen; 5. in der Lederindustrie zum Schmieren von Leder.

Verfahren zur Herstellung eines mit Wasser eine bleibende Emulsion bildenden Schmiermittels von V. Urbanek (D. R. P. Nr. 159 526) ist dadurch gekennzeichnet, daß Vaselinöl mit Luft behandelt wird und dem so vorbereiteten Öle etwa 20 Proz. Wollfett zugesetzt werden, worauf das Gemisch mit Wasser zu einer homogenen Flüssigkeit verarbeitet wird. Zur Ausführung des Verfahrens wird in Vaselinöl während etwa 15 Minuten in bekannter Weise Sauerstoff oder Luft eingeleitet. Dadurch wird der zusammenhängende Zustand des Öls aufgehoben; das Öl ist überall mit feinen Luftbläschen durchsetzt und vermag wie ein feinporiger Schwamm in seinen dicht nebeneinander liegenden Zwischenräumen andere Fette sowie Wasser aufzunehmen und festzuhalten. Zu diesem ozonisierten Öl werden etwa 20 Proz. Wollfett (Lanolin) zugesetzt. Dieses Gemisch wird mit Wasser so lange verrührt, bis ein homogenes Gemisch entsteht, welches sich nicht entmischt und sich vorzüglich für alle Arten von Schmierzwecken eignet.

Verwendung von Petroläther oder anderen leichten Kohlenwasserstoffen als Schmiermittel für Maschinen, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten. Von E. Claude (D. R. P. Nr. 165 744) wurde gefunden, daß von allen bekannten Flüssigkeiten allein die bei der Destillation von Petroleum abziehenden, mit Petroleumäther oder

Gazoline u. s. w. bezeichneten leichteren Flüssigkeiten, die ein spez. Gewicht von etwa 0,62 bis 0,74 besitzen, auch bei Temperaturen, die tiefer liegen als die kritische Temperatur der Luft (— 140°), nicht gefrieren. Insbesondere hat Petroleumäther vom spez. Gewicht 0,640 die Eigenschaft, selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft, die unter atmosphärischem Druck bei — 194° siedet, nicht zu gefrieren. — Ferner sind Petroleumäther sowie die Petroleumgemische von annähernd gleichem spez. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur sehr schlechte Schmiermittel; es sind sehr bewegliche Flüssigkeiten, ohne Viscosität, die eine starke Abnutzung und ein baldiges Einfressen der unter ihrer Einwirkung stehenden Reibungsflächen verursachen. Sie treten aber bei tiefer als — 120 bis — 190° liegenden Temperaturen in Gestalt eines klebrigen Öles auf, welche desto konsistenter wird, je mehr die Temperatur sinkt, welcher Umstand für die Schmierung von bei solchen Temperaturverhältnissen arbeitenden Kraftmaschinen sehr günstig ist. — Bei der praktischen Benutzung wird Petroleumäther gewöhnlich mit Schmierölen vermischt verwendet. Je tiefer die mit der Maschine erzielten Temperaturen liegen, um so mehr Petroleumäther setzt man zu. Auf diese Weise kann man den Gang der Maschine von Anfang an bis zur Temperatur der Luftverflüssigung sichern. — Als Beispiel sei ein Gemisch von Petroleumäther vom spez. Gewicht von 0,64 und von leichtem Vaselineöl vom spez. Gewicht 0,88, welches erst bei ungefähr —60° erstarrt, erwähnt. Bei der Ingangsetzung der Maschine wird man beispielsweise, bis die Einlaßtemperatur auf —20° herabgesunken ist, reines Vaselineöl verwenden, dann von ungefähr —20 bis —60° ein Gemisch, welches 50 Proz. dieses Vaselineöls und 50 Proz. Petroleumäther vom spez. Gewicht 0,64 enthält, bei — 60 bis — 120° ein Gemisch aus 25 Proz. Vaselineöl und 75 Proz. Petroleumäther, bei —120 bis —160° ein Gemisch aus 10 Proz. Vaselineöl und 90 Proz. Petroleumäther. Man wird fortfahren, mit diesem Gemisch zu schmieren, wenn die normale Betriebstemperatur am Einlaß —120 bis 160° beträgt. Dagegen wird man bis zur Verwendung des reinen Petroleumäthers schreiten, wenn die Temperatur unter —160° liegt.

Durch Mischung von Metallpulver und Schmierstoff hergestelltes selbstschmierendes Metall von L. Boudreaux (D. R. P. Nr. 164 639) ist dadurch gekennzeichnet, daß durch Niederschlagen von Zinkdämpfen gewonnenes Zinkpulver oder durch Reduktion von Kupferoxyd oder Kupfersalzen erhaltenes oder auf elektrolytischem Wege ausgeschiedenes poriges Kupfer mit einem Schmierstoffe gemischt und durch Druck zu festen Formen zusammengepreßt wird.

Rostschutzmittel für Gewehrläufe von G. Greiss (D. R. P. Nr. 156 441) besteht aus Ammoniumcarbonat, Glycerin und Vasogen.

Das Verhalten von Schmiermitteln in der Kälte. Nach R. Hackel (M. Wien 1905, 38) werden Schmieröle auf ihr Ver-

halten in der Kälte geprüft, wenn sie für die Verwendung im Winter und im Freien bestimmt sind, wenn sie also während des Gebrauches einer langsam, bis zu einem erfahrungsgemäß anzunehmenden Minimum, sinkenden Temperatur ausgesetzt sind. Es sollten daher solche Untersuchungen in der Art ausgeführt werden, daß das zu prüfende Öl nur ganz allmählich abgekühlt wird, und daß man die einzelnen Temperaturphasen entsprechend lange wirken läßt. Diesen Bedingungen würde eine Prüfung der Kältebeständigkeit am meisten entsprechen, wenn man das zur Erprobung bestimmte Öl nach und nach in folgende Salzlösungen bringt und durch mindestens eine Stunde beobachtet.

Zur Erzeugung einer Temperatur von beiläufig	Art des Salzes	Gewichtsteile in 100 T. Wasser
— 3°	Kaliumnitrat	13,0
— 5°	Kaliumnitrat und Kochsalz	13,0 und 3,3
— 9°	Chlorbaryum	35,8
— 10°	Chlorkalium	22,5
— 15°	Chlorammonium	25,0
— 18°	Natriumnitrat	50,0
— 21°	Chlornatrium	33,0

Hierbei ist die Salzlösung in einem Gefäß von mindestens 10 cm Durchmesser zur Anwendung zu bringen, weil sonst die ringförmige Schichte der Lösung zwischen der Gefäßwand und dem eingesetzten Reagensglase zu rasch erstarrt. Wird die Prüfung solcherart durchgeführt, und beobachtet man die hierbei auftretenden Erscheinungen (Trübung, Eintritt der Zähflüssigkeit, Erstarren), so erhält man ein der Wirklichkeit ziemlich gleichkommendes Bild von dem Verhalten des Öles in der Kälte. Die Untersuchung dauert jedoch mehrere Stunden, und da die Lösungen die Temperatur ihres Gefrierpunktes nur so lange halten, als noch nicht die ganze Masse erstarrt ist, müssen dieselben welchselweise aus der Salz-Eismischung herausgenommen, beziehungsweise wieder in dieselbe eingesetzt werden, was eine nahezu ununterbrochene Beobachtung erfordert. Dies führte dazu, daß vielfach das kürzere Verfahren, die Ermittelung des „Stockpunktes" als Prüfung für das Verhalten von Ölen bei niedrigen Temperaturen angewendet wird. Das Reagensglas wird 3 cm hoch mit dem Öle gefüllt und das Thermometer eingesenkt. Der Topf wird mit im Tuche zerstoßenem groben Eis gefüllt, welches mit beiläufig der Hälfte seines Gewichtes mit denaturiertem Kochsalz (Viehsalz) gemischt wurde. In diese Kältemischung wird das Reagensglas eingesenkt. Es empfiehlt sich, durch einen Vorversuch die ungefähre Temperatur des „Stockens" zu ermitteln. Mit einer anderen Ölmenge wird die Probe wiederholt, wobei in der Nähe der vorermittelten Stocktemperatur das Reagensglas von Grad zu Grad vorsichtig geneigt wird. Sobald das Öl unbeweglich geworden war, ist die erreichte Temperatur dann der „Stockpunkt, wenn das Öl aus dem umgekehrten Reagensglase selbst nach zwei Minuten nicht mehr fließt". — Um zu

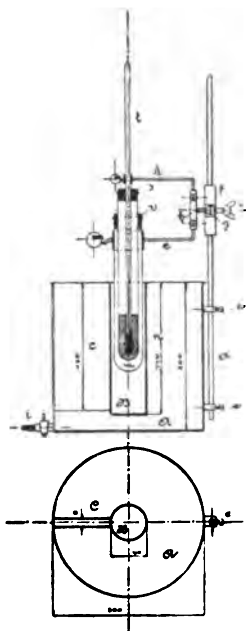
erproben, inwieweit die bei dieser, der Wirklichkeit nicht entsprechenden Methode gefundenen Werte den nach einer genaueren Prüfungsart gefundenen Resultaten nahekommen, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt:

Öl-sorte	Kon-sistenz vor den Versuchen	Stockpunkt in dem in die Salz-Eismischung eingesenkten Reagensglase ermittelt:	Zeigt nach einstündigem Einsetzen in eine der vorgenannten Salzlösungen bei	
			— 3°	— 5°
			folgende Beschaffenheit	
I.	Dünnflüssig	— 10,5°	Zähflüssig	Gestockt
II.	Dünnflüssig	— 7,0°	Zähflüssig	Gestockt
III.	Dünnflüssig	Das Öl war bei — 10,0° unmittelbar nach dem Ausheben des Reagensglases gestockt, begann aber schon nach einer Minute wieder flüssig zu werden. Ein „Nicht mehr fließen" nach zwei Minuten war selbst bei einer Abkühlung auf — 13,0° nicht zu erreichen	Dünnflüssig	Dünnflüssig. Nach zwei Stunden trüb, im unteren Teile Beginn des Erstarrens

Wenn die bei der Methode durch Einsenken in die verschiedenen Salzlösungen erhaltenen Werte als der Wirklichkeit nahekommend betrachtet werden, so ergibt sich, daß die im Reagensglase durch Einsenken in die Salz-Eismischung gefundenen Resultate bei Öl Nr. I um 52,3 Proz., Öl Nr. II um 40 Proz. zu tief liegen, und bei Öl Nr. III (den Stockpunkt mit — 6,0° angenommen) auf einen 50 Proz. übersteigenden Fehler im selben Sinne geschlossen werden darf. — Das Öl, welches zur Prüfung in das Reagensglas eingefüllt wird, hat in der Regel mehr als + 15°, die Salz-Eismischung jedoch eine Temperatur von etwa — 18,0°. Die Differenz beträgt also beiläufig 33°. Bei einem so großen Temperaturgefälle findet der Wärmeausgleich sehr rasch statt, so daß die Zwischenzustände, welche jedes Mineralöl beim Übergange vom flüssigen in den festen Zustand durchmachen muß, nicht genügend Zeit haben, sich zu bilden, und erst dann in die Erscheinung treten, wenn bereits eine bedeutende Unterkühlung des Öles stattgefunden hat. Bei welchem Grade von Unterkühlung die einzelnen, dem völligen Erstarren vorangehenden Veränderungen des Öles und endlich das „Stocken" selbst dem Beobachter erkennbar werden, hängt von der chemischen Zusammensetzung, dem Paraffingehalte und davon ab, welche Behandlung das Öl vor seiner Verwendung zur Untersuchung erfahren hat. Der Fehler wird also nahezu in jedem Falle ein verschieden großer sein und läßt sich somit auch kein Korrektionsfaktor ermitteln. Die Bestimmung des Stockpunktes, in der

angegebenen Art durchgeführt, verläuft also viel zu rasch und ist mit derartigen Fehlern behaftet, daß diese Methode auch für die Ermittelung nur annähernd brauchbarer Werte nicht empfehlenswert erscheint. Es wird nun eine Ausführung mit Hilfe des in Fig. 53 abgebildeten einfachen Apparates empfohlen. Das Gefäß *A* wird mit der Salz-Eismischung angefüllt. Hierbei bleibt das Einsatzrohr *B* und der Beobachtungsschlitz *C* frei. Das Reagensglas *n* (Durchmesser 2 cm) wird 3 cm hoch mit dem zu prüfenden Öle angefüllt und mit dem Kautschukstöpsel *s*, durch welchen das Thermometer *t* durchgesteckt ist, verschlossen. Sodann wird dasselbe mittels des Korkringes *v* in das weitere Reagensglas *m* (Durchmesser 3 cm) eingesetzt, so daß es auf allen Seiten gleichmäßig von einer etwa 4 mm dicken Luftschichte umgeben ist. Hierauf wird das Reagensglas *m* in den federnden Träger *l* eingeklemmt und der bis dahin abgenommen gewesene Thermometerhalter *k* befestigt. Nunmehr wird die Klemmschraube *g* der Schieberhülse *f* gelockert und es werden beide Reagensgläser samt dem Thermometer in das Einsatzrohr *B* eingesenkt. Infolge der zwischen den beiden Reagensgläsern befindlichen Luftschichte erfolgt die Abkühlung des zu prüfenden Öles ziemlich langsam. Durch den Beobachtungsschlitz *C* ist es dem Experimentator möglich, das Thermometer und das zu prüfende Öl fortwährend im Auge zu behalten. Bei dem von Zeit zu Zeit erfolgenden Ausheben und Neigen der Reagensgläser zur Beurteilung des Flüssigkeitsgrades ist erstens ein Berühren mit der Hand nicht nötig und zweitens verbleibt das innere, das Probeöl enthaltende Reagensglas infolge der umgebenden abgekühlten Luftschichte in der Versuchstemperatur.

Fig. 53.



Die Untersuchung von Schmiermitteln in dem Laboratorium der Fürstlich Plessschen Bergwerke zu Waldenburg bespricht F. Schreiber (Z. angew. 1905, 726). Die chemische Untersuchung der Cylinderöle erstreckte sich auf die Feststellung des spez. Gew. bei 15° und der im Cylinder bei einer Dampfspannung von 7 Atm. herrschenden Temperatur von 150°, ferner auf den Gehalt von harten Pechen, Asphalt, freier Säure und Wasser, sowie auf den Nachweis von fetten Ölen und mechanischen Verunreinigungen. Die Viscosität bei 150° zu bestimmen, statt wie bei Handelsanalysen gewöhnlich bei 100°, erschien zweckmäßiger, da alsdann direkt auf das Verhalten des Öles im Dampfcylinder geschlossen werden konnte. Schließlich gelangte man zu folgenden Lieferungsbedingungen: Das Cylinderöl muß ein

reines Mineralöl sein, darf keine fremdartigen Beimengungen und keine mechanischen Verunreinigungen enthalten. Es muß frei von Wasser sein, und der Säuregehalt darf auf SO_3 berechnet 0,03 Proz. nicht übersteigen. Das Öl soll in Benzol klar löslich sein und darf mit Petroleumbenzin vom spez. Gewicht von 0,700 keinen Rückstand hinterlassen. Der Hartpechgehalt darf 1 Proz. nicht übersteigen. In dünner Schicht bei 100° längere Zeit erhitzt, darf es weder verharzen, noch eintrocknen. Das spez. Gew. bei 15° soll nicht unter 0,890 und nicht über 0,925 betragen. Die Viscosität soll bei 20° nicht über 550 und bei 150° nicht unter 1,80 sein. Bei 300° darf das Öl keine entflammbaren Dämpfe entwickeln. — Die völlige Löslichkeit des Öles in Benzol wird vorgeschrieben, um die etwaige Anwesenheit von mechanischen Verunreinigungen und sonstigen unlöslichen, den Schmierwert herabsetzenden Beimengungen festzustellen, da derartige Bestandteile die Zuflußröhren verstopfen und, falls sie in den Cylinder gelangen, denselben infolge ihrer schmirgelnden Wirkung stark angreifen. Asphalt befindet sich in dem Öle nicht im gelösten Zustande, sondern in äußerst feiner Verteilung. Seine quantitative Bestimmung gründet sich auf die Unlöslichkeit in Petroleumbenzin vom spez. Gew. von 0,700. Zur Ausführung werden etwa 2 bis 2,5 g des Öles mit der 100fachen Menge Benzin geschüttelt, bis sämtliches Öl in Lösung gegangen ist. Bei etwa 12stündigem Stehen setzt sich der in der Lösung suspendierte Asphalt ab, wird filtriert, gut ausgewaschen, mittels heißen Benzols in eine Kulturschale gespült und nach Verdampfen des Benzols gewogen. Asphalt in größeren Mengen kann zu unangenehmen Vorkommnissen führen, indem er sich in den Schieberkanälen und im Dampfcylinder als feste Masse absetzt. Harte Peche sind in jedem hochsiedenden Mineralöl vorhanden. — Maschinenöl muß vollständig klar sein, darf weder pflanzliche, noch tierische Öle und Fette, noch sonstige fremde Beimengungen enthalten. Dasselbe muß frei von Wasser und mechanischen Verunreinigungen sein und darf, in dünnen Schichten längere Zeit bei 50° erwärmt, weder verharzen, noch eintrocknen. Die hierbei streng innezuhaltenden Normen sind: Spez. Gew. bei 5° nicht unter 0,900 und nicht über 0,915. Die Viscosität nach Engler bei 20° darf nicht über 45 und bei 50° nicht unter 6 betragen. Der Entflammungspunkt soll im offenen Tiegel nicht unter 180° liegen. Der Säuregehalt darf also SO_3 berechnet 0,03 Proz. nicht übersteigen. Das Öl muß sich in Benzol und Petroleumbenzin vom spez. Gewicht von 0,700, sowie in Alkoholäther 3:4 vollständig klar und ohne Rückstand lösen. Bei —15° muß das Öl noch fließend sein und muß bei dieser Temperatur, in einem U-förmigen, 6 mm weiten Glasrohr einen gleich bleibenden Druck von 50 mm Wassersäule ausgesetzt, in einer Minute mindestens 10 mm steigen. — Exhaustorenöle werden hauptsächlich bei Kokereien und Gasanstalten zum Schmieren der Gassauger verwendet. Sie haben neben der Schmierung den Zweck zu erfüllen, die in den Gassaugern abgeschiedenen Teerbestandteile flüssig zu halten. Man verwendet deshalb für diese Zwecke vorteilhaft leicht-

siedende Teeröle. Dieselben haben einen Destillationspunkt von 200°. Die Fraktion beträgt gewöhnlich bis 230° = 12 Proz., bis 270° = 20 Proz. und bis 350° = 53 Proz. Der Flammpunkt dieser Öle liegt bei 100°. — Zum Schmieren der Fördergefäße u. s. w. wird meistens ein minderwertiges, unraffiniertes Ölprodukt, sog. Achsenöl, verwendet. — Für Dynamoöle gelten folgende Bedingungen: Das Öl muß vollständig klar sein, darf weder pflanzliche, noch tierische Fette oder Öle, noch sonstige fremde Beimengungen enthalten. Es muß frei von Wasser und mechanischen Verunreinigungen sein und darf, in dünnen Schichten längere Zeit bei 50° erwärmt, weder verharzen noch eintrocknen. Die hierbei streng innezuhaltenden Normen sind: Spez. Gew. bei 15° nicht unter 0,890 und nicht über 0,910. Die Viscosität nach Engler darf bei 20° nicht über 15 und bei 50° nicht unter 3,5 betragen. Der Entflammungspunkt im offenen Tiegel soll nicht unter 200° liegen. Der Säuregehalt darf, auf SO_3 berechnet, 0,01 nicht übersteigen. Das Öl muß sich in Benzol und in Petroleumbenzin vom spez. Gew. von 0,700, sowie in Alkoholäther 3:4 vollständig klar und ohne Rückstand lösen und soll bei 0° noch fließend sein. — Für die Lieferung der Wagenöle, welche zum Schmieren der Fördergefäße, Kokskarren u. s. w. verwendet werden, gelten nachstehende Vorschriften: das Öl darf keine fremdartigen Bestandteile enthalten, muß frei von Wasser und mechanischen Verunreinigungen sein und darf, bei 50° längere Zeit erwärmt, weder verharzen noch eintrocknen. Der Säuregehalt als SO_3 berechnet, darf 0,20 Proz., und der Asphaltpechgehalt im Öl 0,5 Proz. nicht übersteigen. Der Viscositätsgrad soll bei 20° 50 bis 100 und bei 50° nicht unter 6 betragen. Der Flammpunkt darf nicht unter 150° liegen und das spez. Gew. muß bei 15° 0,900 bis 0,915 betragen. Bei —15° muß das Öl noch fließend sein und muß bei dieser Temperatur, in einem U-förmigen 6 mm weiten Glasrohr einem gleichbleibenden Drucke von 50 mm Wassersäule ausgesetzt, in einer Minute mindestens 10 mm steigen. — Für konsistentes Maschinenfett, welches des sparsameren und sauberen Betriebes wegen durchweg zur Schmierung der Transmissionen, Aufbereitungsapparate u. s. w. eingeführt ist, wurden folgende Lieferungsbedingungen aufgestellt: das Fett soll eine helle Farbe und ein homogenes Aussehen besitzen. Es soll frei von mechanischen Verunreinigungen sein. Der Kalkseifengehalt darf nicht über 10 Proz. und der Wassergehalt nicht über 2 Proz. betragen. Der Fließpunkt soll nicht unter 80° liegen. Das Fett soll frei von freier Säure und frei von Alkali sein. Harzartige Beimengungen sind für Schmierzwecke nicht gestattet.

Beurteilung von Schmiermitteln. G. Blass (Glf. 1905, 1203) hält diese Anforderungen für zu hoch. Er schlägt für die Lieferung von Cylinderöl folgende Bedingungen vor: Angabe des spez. Gewichtes und des Zähflüssigkeitsgrades bei 150°. Die freie Säure als SO_3 berechnet, darf nicht über 0,01 Proz. betragen; freie Fettsäuren dürfen sich nicht im Dampfstrom bilden; ein Asphaltgehalt ist nur bis zu 0,4 Proz. zulässig; das Cylinderöl muß sich in Petrolbenzin von 0,70 spez. Gewicht

klar lösen. Fette Öle in Verbindung mit Mineralöl geben erheblichen Nutzen durch bessere Schmierung und größere Betriebssicherheit, namentlich bei schwer belasteten Achsen sollte man nur Gemische aus mineralischen und fetten Ölen verwenden. Die Begrenzung des spezifischen Gewichtes von 0,900 bis 0,915 und das Verlangen eines Gefrierpunktes von — 15° ist unzweckmäßig und undurchführbar. Für den Betrieb ist der Flammpunkt der Maschinenöle ziemlich belanglos.

Viscositätsbestimmung der Schmieröle. Nach R. Hackel (M. Wien 1905, 44) ist die Erwärmung des Viscosimeters durch Ringbrenner nicht vorteilhaft. Er ändert den Apparat dahin, daß man in dem einen Gefäße mit unterstelltem Bunsenbrenner stets warmes, in dem anderen Gefäße, in welches eine von kaltem Wasser durchflossene Kühlschlange eingesenkt ist, immer kaltes Öl zur Verfügung hat. Wenn man nun außerdem den äußeren, ringförmigen Gefäßraum des Viscosimeters, welcher für das Heizbad dient, mit einem Auslaufhahne versieht, so bildet ein richtiges Einstellen bez. Einhalten der gewünschten Temperatur keinerlei Schwierigkeit. Man hat dann nur nötig, je nach Bedarf durch wechselweises Öffnen der verschiedenen drei Hähne warmes oder kaltes Öl in das Bad einlaufen, beziehungsweise das im Heizbade befindliche bereits zu sehr abgekühlte oder zu heiße Öl abfließen zu lassen.

Untersuchung von Schmierfetten. Nach J. Marcusson (M. Materialprüf. 22, 48 u. 23, 58) erfolgt die Bestimmung des Wassergehalts bei solchen Schmierfetten, die leicht flüchtige Bestandteile enthalten, durch Destillation mit dem gleichen Volumen Toluol. An den Destillationskolben ist ein kurzer Kühler anzuschließen. Der Versuch ist beendet, wenn ganz klare Tropfen ablaufen. Das Destillat fängt man in einem unten verengten Meßcylinder auf, an dessen Teilung man nach völliger Scheidung von Toluol und Wasser die Menge des letzteren ablesen kann. Die angewendete Fettmenge soll 100 g betragen, so daß die Teilung der Vorlage direkt Prozente Wasser angibt. — Statt Toluol ist neuerdings Xylol verwendet, das infolge seines höher liegenden Siedepunktes (etwa 140°) das Wasser auch aus schwer zu entwässernden, z. B. seifenhaltigen Proben, glatter als Toluol übertreibt. Die anzuwendende Materialmenge ist so zu bemessen, daß die Menge des übergehenden Wassers nicht mehr als 5 bis 10 cc beträgt, jedoch möglichst 20 g nicht übersteigt, da sonst der Ablesungsfehler zu groß wird. Wichtig ist der Zusatz von Bimsstein zur Verhütung von Siedeverzug. Nach Beendigung der Destillation stellt man den Cylinder, in dem das Destillat aufgefangen wurde, bis zur klaren Trennung der Xylol- und Wasserschicht in warmes Wasser und stößt etwa an den Wandungen haftende Wasserbläschen mit einem Glasstabe nach unten. Die Ablesung erfolgt nach Einstellen in Wasser von 15°. Im Xylol bleiben sehr geringfügige Mengen Wasser gelöst. Der hierdurch bedingte Fehler ist sehr klein und kann im allgemeinen vernachlässigt werden. Zu seiner Vermeidung verwendet man ein vorher mit Wasser destilliertes und nach

Klärung der beiden Schichten vom Wasser getrenntes Xylol. — Zur Bestimmung der freien Säure werden etwa 10 g Fett verwendet und mit 50 cc einer Benzin-Alkoholmischung (1 : 10 nach Volumen) am Rückflußkühler gekocht. Man fügt dann noch 30 cc neutralisierten 50proz. Alkohol hinzu nnd titriert mit Natronlauge in der Wärme, bis die untere alkoholische Schicht eben dauernd rosa gefärbt wird (Indikator: Phenolphtalein).

Die oxydierende Wirkung des superoxydhaltigen Äthers und den Einfluß derselben bei der Durchführung der Kreisschen Reaktion bespricht ausführlich H. Ditz (Chemzg. 1905, 705).

Der Entflammungspunkt der Pflanzenöle liegt nach M. Rakusin (Chemzg. 1905, Nr. 51) oberhalb 200°, so daß jeder Zusatz von Mineralölen den Entflammungspunkt bedeutend herabdrücken würde. Bei dem fast farblosen Ricinusöl (als helles Cylinderöl oder Madia) ist der hohe Entflammungspunkt so charakteristisch, daß alle anderen langwierigen Prüfungsmethoden gar nicht mehr in Betracht kommen, weil kein Mineralöl von derselben Farbe einen so hohen Entflammungspunkt besitzt. Prüft man noch das Öl auf das spez. Gewicht, die Viscosität oder das optische Drehungsvermögen, so wird jeder Zweifel beseitigt. Besonders gilt das von dem Drehungsvermögen, welches durch Zusatz von Mineral- und Pflanzenölen jedenfalls kleiner wird.

Alkoholische Kalilauge für Fettanalyse wird nach M. Kitt (Chem. Rev. 11, 173) mit destilliertem Alkohol hergestellt.

Die Halphensche Reaktion zeigen nach K. Fischer und H. Peyau (Z. Unters. 9, 81) nicht alle Baumwollsamenöle in gleicher Stärke. Es zeigt sich ferner, daß nach längerem Erhitzen des Baumwollsamenöles auf 200° die Reaktion bedeutend abgeschwächt wird, ohne daß der Säuregrad und die sonstigen Eigenschaften des Öles eine wesentliche Änderung erleiden. Nach 6stündigem Erhitzen auf 250° wird zwar der die Halphensche Reaktion veranlassende Körper völlig zerstört, zugleich wird aber auch das Öl in seinen äußeren Eigenschaften, wie Geruch, Geschmack und Farbe so verändert, daß es zu Speisezwecken nicht mehr verwendbar ist.

Beurteilung von Sesamöl. Nach H. Sprinkmeyer und H. Wagner (Z. Unters. 10, 347) zeigt das afrikanische Sesamöl im 200 mm-Rohr eine Drehung von 1,42°, eine Brechungszahl von 69,2 bei 25° und eine Jodzahl von 114,1; dagegen beträgt bei dem indischen und levantischen Öle das optische Drehungsvermögen 1,0° bez. 1,1°, die Refraktometerzahl 68,2 bez. 68,0 und die Jodzahl 108,3 bez. 108,8. Unter den drei verschiedenen Sesamölen gibt das indische die stärkste Baudouinsche Reaktion. Zum Nachweis von kleinen Mengen Sesamöl in Fette werden 50 bis 100 g des geschmolzenen klaren Fettes in einem Scheidetrichter, 2mal mit je 30 cc Eisessig, welcher den Träger der Baudouinschen Reaktion und auch etwa vorhandene Farbstoffe aufnimmt, durchgeschüttelt. Die Eisessiglösung dampft man auf dem Wasserbade ein, versetzt den Rückstand mit 5 cc gesättigtem Barytwasser

und verseift ihn nach Zusatz von 10 cc Alkohol. Der auf dem Wasserbade getrockneten und hierauf zerriebenen Seife wird jetzt durch wiederholtes Behandeln mit Petroläther der die Baudouinsche Reaktion bedingende Körper entzogen, während ein etwa vorhandener, die Reaktion störender Farbstoff bei der Barytseife zurückbleibt. Den Petrolätherauszug filtriert man, dampft ihn alsdann auf 1 bis 2 cc ein und verwendet den Eindampfrückstand zum Nachweise des Sesamöles mit Furfurol-Salzsäure.

Bestimmung der Jodzahl in Fetten. Nach F. H. van Leent (Z. anal. 1904, 661) enthalten die Lösungen von v. Hübl, Ephraim und Wijs als wirksame Bestandteile Jodmonochlorid und unterjodige Säure. Die mit Fettsäuren entstehenden Additionsprodukte erleiden keine Veränderung durch Abspaltung oder Einwirkung von Salzsäure.

Jodzahl der Mineralöle. E. Graefe (Petroleum 1905, 14) bestimmt die ungesättigten Verbindungen in Mineralölen durch die Jodzahl. Dieselbe kann ferner dazu dienen, Braunkohlenteerprodukte in Mineralölen nachzuweisen, unterstützt wird sie dabei durch die Bestimmung des Schwefelgehaltes und bei hellen Ölen außerdem durch die Prüfung auf das Verhalten der Öle gegen Chlorschwefel. Man kann durch die Jodzahl, vor allem aber durch die Farbenreaktion beim Behandeln mit Schwefelsäure Petrolparaffine von Schwefelparaffinen unterscheiden.

Einfluß der Oxydation der Öle durch Luft auf die Jodzahl. Ist nach H. C. Sherman und M. J. Falk (J. Amer. 1905) bei nicht trocknenden und halbtrocknenden Ölen durch Oxydation das spez. Gewicht bei 15,5°/15,5° um 0,001 gewachsen, so hat die Jodzahl um 0,8 abgenommen. Man hätte also zu der Jodzahl des oxydierten Öls so viele Male 0,8 zu addieren, so oft seine Dichte um 0,001 über die Normaldichte gewachsen wäre.

Halogenabsorption von Ölen. Nach L. M. Tolman (J. Amer. 26, 826) werden bei Anwendung der Wijs und Hanusschen Lösungen bedeutend bessere Resultate erhalten, als bei Anwendung der Hüblschen Lösung. Die Hanussche Methode gibt Resultate, die am besten mit den vorliegenden Angaben übereinstimmen; um schnelle Einwirkung zu erzielen, ist ein Überschuß von 60 bis 70 Proz. erforderlich. Die Wijssche Lösung wirkt schneller und braucht nur mit 35 Proz. Überschuß angewandt zu werden, gibt aber höhere Resultate.

Thermoleometer zur Bestimmung der Wärmeentwickelung beim Mischen der Öle mit Schwefelsäure beschreibt M. Tortelli (Chemzg. 1905, 531).

Die Untersuchung der Speisefette bespricht W. Arnold (Z. Unters. 10, 201), — G. Fendler (Chem. Rev. 12, 207) den Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten, — desgl. H. Sprinkmeyer (Z. Unters. 9, 598).

Untersuchung von Schweineschmalz. Nach A. Olig und J. Tillmanns (Z. Unters. 9, 595) verwenden holländische Firmen

bei der Herstellung von Schmalz verdorbene Fette, welche durch Behandlung mit Alkali von ihrem schlechten Geruch und Geschmack befreit worden sind. Auf diese Weise bereitete Fette fallen dadurch auf, daß dieselben beim Auskochen mit Wasser auch nach stärkster Abkühlung ein trübes wässeriges Filtrat liefern. Die Untersuchung wird besprochen.

Die Untersuchung von Schweineschmalz bespricht ausführlich E. Polenske (Arb. Gesundh. 22, 557 u. 576). — Nach D. Wesson und N. J. Lane (J. Chemical 1905, 714) bestanden die im Handel vorgefundenen Sorten Schweineschmalz meistenteils aus Gemischen von Schweinefett, Baumwollensamenöl, Oleostearin und Talg. Es fanden sich auch Sorten mit Paraffinzusatz.

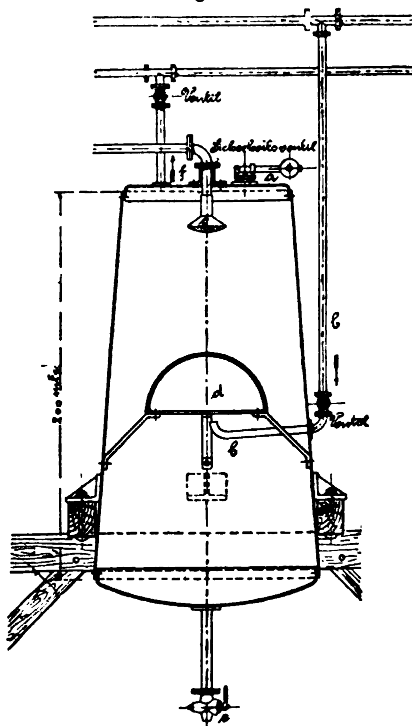
Untersuchung der Fette und Öle. Nach Frank-Kamenetzky (Z. öffentl. 11, 26) sind Verseifungszahl, Jodzahl u. s. w. keine wirklichen Konstanten, sondern „Variablen". Auch ergibt sich, daß die Verwertung der ermittelten Zahlen eine eingehende Untersuchung unter Anwendung aller zu Gebote stehenden Mittel voraussetzt, auf Grund deren man sich von der An- oder Abwesenheit aller von Fall zu Fall in Betracht kommenden Fälschungsmittel zu überzeugen hat.

Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Zur Spaltung von Fetten u. dgl. wird nach O. Mannig (D. R. P. Nr. 160111) das Fett in feinen, regenartigen Strahlen und mit starkem Druck auf eine in einem mit Dampf von etwa 8 bis 10 Atm. Spannung erfüllten Raum angeordnete Prellwand gespritzt. Das Fett wird hierbei so vollständig zerstäubt, daß ein Fettnebel entsteht, welcher sich mit dem Dampf aufs innigste vermischt. Der Frischdampf wird unter der Prellwand in den Dampfraum eingeführt gegen die Unterseite derselben, verteilt sich auf der Fläche, diese beheizend, und strömt, am Rande der Prellwand hervordringend, dem auf der Oberseite erzeugten Fettnebel entgegen. — Die Vorrichtung besteht im wesentlichen darin, daß in dem Dampfraum, in welchem die Neutralfette mit dem Dampf in Berührung kommen, eine Prellwand *d* (Fig. 54 S. 544) angeordnet ist, gegen welche einerseits die Neutralfette durch eine der Prellwand gegenüberstehende Brause *c*, deren Öffnungen eine Weite von etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ mm besitzen, gespritzt werden, andererseits der Frischdampf aus dem der Prellwand gegenüber mündenden Dampfrohr *b* ausströmt. Der aus der Dampfrohrmündung *b* hervordringende Dampfstrahl strömt infolge des Anpralles auf der Prellwand *d* gleichmäßig nach allen Seiten dem Rande derselben zu, dringt unter diesem hervor und steigt in dem nebelartig im Dampfraum verteilten Fett empor. Der verbrauchte Dampf wird durch die Abdampfleitung *f* entfernt. Das gespaltene Fett sammelt sich in dem unteren Teil des Dampfraumes an, aus welchem es durch Hahn *e* in die darunter aufgestellten Behälter abfließen kann.

Herstellung geruchloser Fettsäuren aus Tranen und Fischfetten. Nach G. Sandberg (D. R. P. Nr. 162638) werden die zu verarbeitenden Trane und Fischfette zuerst nach einem der bekannten Verseifungsprozesse, z. B. durch Schwefelsäure, im Autoklaven oder in anderer Weise gespalten, d. h. die Glyceride in Glycerin und freie Fettsäuren zerlegt, wonach die vom Glycerin abgetrennten freien Fettsäuren, welche noch mit dem unangenehmen fischigen Geruch behaftet sind, weiter verarbeitet werden, um die übelriechenden Zersetzungsprodukte der Eiweißkörper (Amine, Amidosäuren und Amide der Fettsäuren) zu entfernen. Die aus Fettsäuren bestehende Masse, in welcher sich noch die übelriechenden Substanzen des Tranes (Amine, Amide der Fettsäuren und Amidosäuren) befinden, werden unter fortwährendem Umrühren und beständiger Kühlung bei einer nicht unter 25° liegenden Temperatur ungefähr 20 oder mehr Prozent konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 zugesetzt. Es findet nun eine langsame Reaktion statt, in deren Verlauf die Schwefelsäure auf die in den Fettsäuren enthaltenen übelriechenden Amine unter Umwandlung der letzteren in geruchlose Salze einwirkt. Infolge der Reaktion der Schwefelsäure steigt die Temperatur der Masse. Damit nun eine möglichst große Ausbeute von Fettsäuren erhalten wird, muß die Temperatur bei dieser Reaktion durch fortgesetztes Abkühlen in den Grenzen von 25 bis 40° bleiben, weil bei höherem Temperaturanstieg die Schwefelsäure auch auf die Fettsäuren zerstörend einwirkt. Nach einigen Stunden ist die Reaktion, welche infolge der Kühlung langsam vor sich geht, beendet, und sämtliche Amine sind in wasserlösliche geruchlose, schwefelsaure Salze umgewandelt. Die Fettmasse wird nun sorgfältig mit Wasser so lange ausgewaschen, bis alle aus den Aminen u. dgl. gebildeten Salze entfernt sind. Die so erhaltene Masse kann alsdann destilliert werden. Erwähnt wird, daß in der Fettmasse bei der Schwefelsäurereaktion gleichzeitig der bekannte

Fig. 54.



Umwandlungsprozeß der Physetölsäure in Oxypalmitinsäure und der Oleinsäure in Oxystearinsäure vor sich geht, wodurch die Konsistenz der Masse erhöht wird. Das talgartige Produkt bildet ein Gemisch aus harten und flüssigen Fettsäuren und hat einen Erstarrungspunkt von 26 bis 35°. Aus diesem können erforderlichenfalls die harten und flüssigen Säuren durch Pressen, Kristallisation oder andere bekannte Operationen gesondert erhalten werden zwecks Verwendung in der Seifen- oder Kerzenfabrikation oder in der Textilindustrie.

Reinigung von Fettsäuren. Nach C. Dreymann (D. R. P. Nr. 164 154) enthalten die in der Stearinfabrikation verwendeten minderwertigen Fette viele organische Bestandteile, welche die daraus hergestellten Fettsäuren so dunkel färben, daß dieselben behufs weiterer Verarbeitung erst nach besonderen Verfahren gereinigt werden müssen. Am einfachsten geschieht dies durch die Destillation. Hierbei zersetzt sich aber das noch vorhandene Neutralfett sowie auch die organischen Bestandteile unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, welche bei dem nun folgenden Pressen der Fettsäuren in das Olein übergehen und dieses minderwertig machen. Teilweise läßt sich dieser Übelstand durch vorheriges Ansäuren der Fettsäuren mit 3 bis 4 Proz. konzentrierter Schwefelsäure und Anwendung des Vakuums beim Destillieren beheben. Besonders groß ist die Bildung von Kohlenwasserstoffen beim Destillieren der bei der Umwandlung von flüssigen Fettsäuren mittels konzentrierter Schwefelsäure in feste Fettsäuren entstehenden Oxystearinsäure, welche bei der Destillation zum Teil in Isoölsäure und gewöhnliche Ölsäure bez. Kohlenwasserstoffe zerlegt wird, welch letztere bis zu 10 Proz. in dem Destillate enthalten sind und dieses und somit die Oxystearinsäure zur weiteren Verarbeitung unbrauchbar machen. Dies ist der Grund, warum bei der Umwandlung des Oleins in Oxystearinsäure die Ausbeute an festen Fettsäuren in der Praxis noch so gering ist. In neuester Zeit versuchte man das Olein vor der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure durch Destillation zu reinigen, jedoch mit wenig Erfolg. — Die zu reinigenden Fettsäuren werden nun mit Alkohol esterifiziert und der Ester im Wasserdampfstrom destilliert. Zur Ausführung werden 100 k der Fettsäure mit 10 k Methylalkohol durch dreistündiges Erhitzen unter Zusatz von 0,5 k Salzsäuregas oder 1 k konzentrierter Schwefelsäure esterifiziert, der überschüssige Alkohol und die Säure entfernt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und wie üblich mit Wasserdampf im Vakuum destilliert. Die so erhaltenen reinen Ester werden im Autoklaven mit oder ohne eines die Spaltung befördernden Oxydes, z. B. 0,1 Proz. Zinkoxyd, durch überhitzten Wasserdampf gespalten und der dabei frei werdende Alkohol durch Rektifikation des vom Autoklaven ausströmenden Dampfes zurückgewonnen. Das aus den Fettsäuren abgepreßte Olein kommt dem besten Saponifikatolein gleich. — Für diesen Zweck läßt sich jeder Alkohol verwenden, wenn der Ester nur unzersetzt destillierbar ist, doch kommen heute des Preises halber nur Äthyl- und Methylalkohol in Betracht.

Zur Gewinnung von Fettsäuren aus Fäkalien, Effluvien u. dgl. werden nach F. Kaeppel (D. R. P. Nr. 159 170) die Fäkalmassen entweder direkt mit starken Basen, wie kohlensaure Alkalien, namentlich aber Ätzalkalien versetzt und das Gemisch bei einer Temperatur von etwa 100 bis 125° getrocknet, oder die Fäkalmassen werden nach Zugabe der Basen als Brei einige Zeit gekocht. Nach der Verseifung, bei welcher das freigewordene Ammoniak aufgefangen werden kann, werden die Seifen mit warmem Wasser ausgelaugt. Aus der so gewonnenen Seifenlösung, welche zur Beseitigung der noch vorhandenen mechanischen Verunreinigungen zunächst filtriert wird, werden dann die Fettsäuren in bekannter Weise durch Ansäuern abgeschieden und mittels fettlösender Mittel, wie Benzin, Äther u. s. w., extrahiert. Hierbei findet gleichzeitig eine Trennung der beim Ansäuern der Seifenlösung mit den Fettsäuren abgeschiedenen Eiweißstoffe statt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels werden die Fettsäuren schließlich in reiner Form gewonnen. — Die gewonnenen Fettsäuren können namentlich zur Kerzenfabrikation oder zur Verarbeitung auf Stearin Verwendung finden. — Das Verfahren soll mit Vorteil bei Kläranlagen Anwendung finden, bei welchen durch geeignete Filtriervorrichtungen Schlamm und Flüssigkeiten getrennt werden.

Die Behandlung der Fette mit konzentrierter Schwefelsäure hat bekanntlich den Zweck, das Neutralfett zu spalten und die Ölsäure zu Ölschwefelsäure zu oxydieren. O. Rosauer (Oesterr. Chemzg. 8, 99) hat die günstigsten Bedingungen studiert, unter denen diese Oxydation erfolgt. Die Reaktionsmasse wurde durchgemischt 1. mit einem Rührer, 2. durch Einleiten von Kohlensäure, 3. durch Durchsaugen von atmosphärischer Luft, 4. durch Durchsaugen von vorgewärmter Luft. Bei Anwendung des Rührers wurden die höchsten Ausbeuten an Gesamtfettsäuren erzielt. Bezüglich der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure ergab sich, daß der Ölsäuregehalt konstant fällt, anfangs sehr rasch, nach der vierten Stunde jedoch nur sehr wenig, so daß die technische Ausnutzung kaum mehr rentabel erscheint. Für die Arbeit im Großbetrieb eignet sich am besten ein gußeisernes Gefäß, da dieses von 66proz. Schwefelsäure nicht, von den Fettsäuren nur wenig angegriffen wird, mit einem einfachen Stampfwerk. Bei der Acidifikation kann man die Temperatur auf 90° erniedrigen, ohne eine Minderausbeute an festen Fettsäuren zu erzielen. Behält man die Temperatur von 112° bei, so kann man die Menge der Schwefelsäure von 5 Proz. auf 3 Proz. herabsetzen, doch empfiehlt es sich in diesem Falle, den Apparat 4 bis 5 Stunden im Betrieb zu lassen.

Die Fettsäuren von der Autoklavenverseifung sind nach A. Zimmermann (Seifenf. 24, 1195) oft dunkler, als die Neutralfette, aus denen sie stammen. Will man weiße Fettsäuren haben, so muß man die Fette vor der Zersetzung reinigen und bleichen. Für ganz dunkles Kernöl wird für diesen Zweck Kochen des Fettes mit Wasser durch direkten Dampf, hierauf Einrühren einer klaren Chlorkalklösung

und schließlich Zugabe einer technischen Wasserstoffsuperoxydlösung mit etwas Schwefelsäure empfohlen.

Herstellung von Fettsäuren durch fermentative Fettspaltung. Nach E. Hoyer (Seifensiederzg. 1905, 509) wird jetzt nicht mehr Ricinussamen, sondern ein Extrakt aus demselben angewendet. Nahezu 90 Proz. der gesamten Eiweißstoffe des Ricinussamens, insbesondere aber alle in Glycerinwasser löslichen Albuminate sind bei der Fermentdarstellung entfernt worden. Enthält das zu spaltende Fett an und für sich schon Eiweiß oder Schleimstoffe, so muß es vor dem Spalten geläutert werden. Dieses geschieht mittels konzentrierter Lauge oder durch Aufkochen mit etwa 1proz. konzentrierter (mit etwas Wasser verdünnter) Schwefelsäure. Das Spalten der Fette geschieht in einem eisernen Kessel, der unten konisch zuläuft. Als Ansatzwasser nimmt man 35 Proz. vom Öl, die Ansatztemperatur beträgt bei flüssigen Ölen etwa 23°, bei konsistenten Fetten zweckmäßig 1 bis 2° über dem jeweiligen Erstarrungspunkt; doch darf eine höhere Temperatur als 42° nicht angewandt werden, da infolge des Spaltungsprozesses die Temperatur um 2 bis 3° steigt und bei 43 bis 44° und darüber das Ferment in Berührung mit Wasser seine spaltende Eigenschaft verliert. Um die Spaltung des Ansatzes zu beschleunigen, setzt man Mangansulfat als Aktivator (0,15 bis 0,20 Proz. vom Ölansatz) hinzu. Die Fermentmenge scheint der Verseifungszahl direkt proportional zu sein. Man nimmt für Leinöl 5 bis 6 Proz., für Kottonöl 6 bis 7 Proz., für Palmkernöl bis zu 8 Proz., für Kokosöl mindestens 8 Proz. und bei der Talgspaltung 8 bis 10 Proz. Ferment. Im allgemeinen erzielt man in 24 Stunden eine Spaltung von 80 Proz. und in 48 Stunden eine solche von etwa 90 Proz. — Beim Arbeiten mit Ricinussamen bringt man zur Auslösung der Spaltung 0,06 Proz. 100proz. Essigsäure zum Ölansatz hinzu. Zur Trennung des fertig gespaltenen Ansatzes erwärmt man ihn unter Luftrührung bis auf 80 bis 85°. Unter fortgesetzter Luftrührung gießt man nun verdünnte Schwefelsäure in den Ansatz; 0,2 bis 0,3 Proz. vom Ölansatz gerechnet, 66° Bé. starke Schwefelsäure in 0,1 bis 0,15 Proz. Wasser. Die Hauptmenge Glycerin kann man nach 2 bis 3 Stunden abziehen. Nachdem man über Nacht den Ansatz sich hat klären lassen, erhält man eine völlig klare, wasserfreie Fettsäure. Die Mittelschicht kann man ihrer geringen Menge wegen mit der Fettsäure zusammen auf Seife versieden. — Aus dem Glycerinwasser wird die Schwefelsäure entfernt und das Glycerinwasser mit Vakuumapparaten auf Rohglycerin verarbeitet. Letzteres Verfahren eignet sich nur für Großbetriebe.

Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure durch Elektrolyse. Nach J. Petersen (Z. Elektr. 1905, 549) konnten durch Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung keine befriedigende Ausbeuten erlangt werden; besser fielen die Ergebnisse mit schwach salzsaurer Lösung aus. 20 g reine Ölsäure, 300 cc Weingeist (96°) und 2 cc verdünnte Salzsäure (etwa 20proz.) wurden in ein Becherglas von 500 cc gegossen, und ein Nickeldrahtnetz von $7^1/_2 \times 20$ cm wurde längs der

inneren Seite des Becherglases angebracht. Dann wurde in der Mitte des Becherglases eine Pukallsche Tonzelle von 3×14 cm so gestellt, daß der Boden der Tonzelle auf dem Boden des Becherglases ruhte. In diese Tonzelle wurde ganz verdünnte Schwefelsäure (z. B. etwa 5 Proz. Schwefelsäure) gegossen, und durch einen doppelt durchbohrten Pfropfen, der die Tonzelle schloß, wurde der Strom mittels eines Kohlestabes als Anode zugeführt, während ein gebogenes Glasrohr in der zweiten Durchbohrung dazu diente, die entwickelten, chlorhaltigen Luftarten wegzuleiten. Der Strom wurde so reguliert, daß die Stromstärke sehr nahe 1 Amp. war, die Spannung etwa 20 Volt. Je nachdem die Salzsäure während der Elektrolyse verbraucht wird, zeigt das eingeschaltete Voltmeter größere Spannung. Tröpfelt man dann nur einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu, sinkt die Spannung sogleich im Verhältnis zu der zugesetzten Säuremenge. Die Elektrolyse wurde so geleitet, daß die Spannung stets zwischen 20 und 25 Volt gehalten wurde, was erreicht wurde durch ein durchschnittliches Zutröpfeln von wenig mehr als 1 cc in der Stunde. Das Becherglas war in einem größeren Gefäß angebracht, worin dann und wann kaltes Wasser zur Abkühlung benutzt wurde, wodurch die Temperatur während des Versuches auf 30 bis 35° gehalten wurde. Nach 7 Stunden Elektrolyse wurde der Strom abgebrochen und die Tonzelle entfernt. Am Boden des Becherglases und längs der Seiten war Stearinsäure ausgeschieden, und ein wenig Schlamm von der Nickelkathode; das Ganze wurde erwärmt, bis alle Stearinsäure gelöst war, und dann filtriert. Das Filtrat wurde zu 300 cc mit Weingeist verdünnt und darauf zur Abkühlung hingestellt. Am nächsten Tag hatte so reichliche Auskristallisation stattgefunden, daß das Ganze einen dicken Kristallbrei bildete. Die Stearinsäure wurde abfiltriert und so lange mit Weingeist gewaschen, daß das Filtrat wieder 300 cc füllte. Zu dieser Mutterlauge wurde ein wenig Ölsäure gesetzt, dann wurde eine $5^1/_2$ Stunden lange Elektrolyse vorgenommen unter den beschriebenen Versuchsbedingungen. Die Stromstärke war 1,05 Amp. und die ausgeschiedene Stearinsäure wog 3,8 g. Da nun 1 Amp.-Stunde theoretisch 5,3 g Stearinsäure hervorbringen kann, wird die Stromausbeute $\frac{3,8}{5^1/_2 \times 1,05 \times 5,3} 100 = 12,4$ Proz. Die Mutterlauge wurde zunächst zu einem neuen Versuche benutzt, indem diesmal mit einer Stromstärke von 2 Amp. und einer Spannung von 30 bis 35 Volt elektrolysiert wurde. Die Elektrolyse dauerte 3 Stunden, der Säureverbrauch war 6 cc und die Temperatur etwa 35°. Es wurden 3,18 g Stearinsäure ausgeschieden, was $\frac{3,18}{3 \times 2 \times 5,3} 100 = 10$ Proz. Stromausbeute gibt. Mit wachsender Stromdichte scheint also die Ausbeute ein wenig abzunehmen. Bei den Versuchen ist nicht berücksichtigt worden, daß das Wasser von der Tonzelle durch die Zelle diffundiert und dadurch den Weingeist verdünnt. Hierdurch wird indessen die Auflösungsfähigkeit der Stearinsäure gegenüber

etwas geändert, und die Resultate konnten deshalb möglich etwas zu hoch sein. Die Versuche wurden deshalb wiederholt mit der Änderung, daß der Anolyt nun schwefelsäurehaltiger Weingeist war und sonst wie früher. Die Stromstärke war 1 Amp., die Spannung 20 bis 25 Volt und die höchste Temperatur 40°, in der Regel 30 bis 35°. 6 Stunden Elektrolyse gab 3,37 g Stearinsäure oder $\frac{3,37}{6 \times 1 \times 5,3}\ 100 = 10,6$ Proz. Stromausbeute. Mit der Mutterlauge von diesem Versuche wurde eine neue Elektrolyse vorgenommen, indem die Temperatur hier auf etwa 20° gehalten wurde. Nach 6 Stunden Elektrolyse war das Resultat 3,4 g Stearinsäure, also $\frac{3,4}{6 \times 1 \times 5,3}\ 100 = 10,7$ Proz. Stromausbeute. — Die Temperaturänderungen innerhalb der genannten Grenzen haben also keinen merkbaren Einfluß. — Endlich wurden entsprechende Versuche mit Schwefelsäure ausgeführt und es zeigte sich dann, mit den ursprünglichen Untersuchungen übereinstimmend, daß die Ausbeute hier geringer war, nämlich 7 bis 8 Proz. Stromausbeute. — Um die Stearinsäureausbeute einer solchen Elektrolyse zu bestimmen, braucht man nicht zu warten, bis die Stearinsäure ganz trocken ist und gewogen werden kann. Viel schneller bekommt man das Resultat, wenn man das ganze, noch feuchte Produkt wiegt, dann einen Teil davon abwiegt, diesen in Weingeist löst und durch Titrierung mit alkoholischer Kalilauge ihren Gehalt von Stearinsäure bestimmt. — Außerdem sind noch Versuche gemacht mit Anwendung von anderem Kathodenmaterial als Nickel, so ist z. B. Platin, Blei, Zink und Quecksilber benutzt worden, ohne aber dadurch bessere Resultate zu erreichen. Ferner ist der Zusatz verschiedener Metallchloride zum Katholyt versucht worden, auch ohne Resultat. Endlich wurden Versuche mit ölsauren Alkalien gemacht, sowohl in wässeriger als auch in alkoholischer Lösung und mehr oder weniger alkalisch, aber auch hier wurden keine besseren Resultate erreicht, außerdem sind diese Lösungen unangenehm beim Handhaben wegen des starken Schäumens.

Trennung der festen Fettsäuren von Ölsäure. Nach K. W. Charitschkoff (Chem. Rev. 12, 106) kann man aus dem Säuregemisch die Ölsäure durch Extraktion mit Spiritus entfernen, den Rückstand aber durch Benzin von den Farbstoffen befreien, die in Alkohol unlöslich sind. Die Löslichkeit der Stearinsäure beträgt in Benzin 0,4 und in Spiritus mit 64 Gew.-Proz. Alkohol 0,1 Proz. bei 0°.

Stearinpech. Nach E. Donath (Chem. Rev. 12, 42) bleibt bei der Destillation der Rohfettsäuren der Stearinfabriken mit überhitztem Wasserdampf Stearinteer (Goudron). Hat man von diesem genügend angesammelt, so wird der Teer nochmals mit Wasserdampf von 300° destilliert. Jetzt hinterbleiben 2 bis 3 Proz. der Fettsäuren an Stearinpech, eine schwarze, dickteerige bis asphaltartige Masse. Es wird zur Fabrikation von Walzenschmieren, von geruchloser Dachpappe,

von Isolierbändern in der Lackfabrikation, bei Verzinnung und Verzinkung von Eisenblech, zur Erzeugung von Leuchtgas, von vaselineartigen Substanzen u. s. w. verwendet. Eine andere Sorte von Stearinpech erhält man aus den Fettsäuren der Wollwaschwässer; nach dem Abpressen werden durch Extraktion mit Benzin die Reste von Fettsäure entfernt und die Rückstände mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wobei ebenfalls ein als Stearinpech bezeichneter Rückstand hinterbleibt. Dieses Stearinpech steht aber dem Wollpech sehr nahe und sollte daher Stearinwollpech genannt werden. — Alle Stearinpeche enthalten hochsiedende Kohlenwasserstoffe, Neutralfette, Fettsäureanhydride, Laktone und charakteristische Asphaltverbindungen von dunkler Farbe, endlich Aschenbestandteile; die Stearinwollpeche außerdem Cholesterine u. dgl. mehr. Die eigentlichen Stearinpeche sind bis über 90 Proz. in Äther löslich, während Stearinwollpeche hierin weniger, dagegen in Benzol bis weit über 50 Proz. löslich sind. Der Aschengehalt schwankt zwischen 0,68 und 6,09 Proz.

Gheddawachs aus Britisch-Indien hat nach G. Buchner (Chemzg. 1905, 79) eine Säurezahl von 6 bis 10, Verseifungszahl 90 bis 120, Ätherzahl 75 bis 111. Die Tatsache, daß technisch vorzügliche Bienenwachssorten mit ganz bedeutend von den gangbaren in- und ausländischen Wachsarten abweichenden analytischen Daten in nicht unbedeutender Menge vorkommen und in Deutschland eingeführt werden, muß den Analytiker zu besonderer Vorsicht mahnen bei der Beurteilung der analytischen Ergebnisse, und nie darf ein Wachs auf Grund von vom Normalen abweichenden Zahlen allein beurteilt werden. — Derselbe bespricht die Untersuchung und Beurteilung von Bienenwachs (das. S. 32).

Einen Einfluß der Kochdauer auf die Verseifungszahl von Bienenwachs konnte Schwarz (Z. öffentl. 1905, 6) nicht feststellen.

Der wahre Tropfpunkt ist nach L. Ubbelohde (Z. angew. 1905, 1220) wesentlich für die Beurteilung von Kerzen, Fetten u. dgl. Der dafür empfohlene Apparat besteht aus einem Einschlußthermometer *a* (Fig. 55), das mit der cylindrischen Metallhülse *b* fest verbunden ist; diese besitzt bei *c* eine kleine Öffnung. Der untere federnde Teil der Hülse trägt die cylindrische oben glatt geschliffene Glashülse *e*. Letztere ist 10 mm lang, 7 mm weit und hat eine untere Öffnung von 3 mm Weite. Die Hülse *e* ist so eingepaßt, daß das Thermometergefäß in deren Achse fällt und überall gleich weit von deren Wandungen entfernt ist, während der obere Rand von *e* sich etwa 2 mm über dem oberen Rande des Thermometergefäßes befindet. — Das abgenommene gläserne Gefäß *e* wird mit dem zu prüfenden Stoff gefüllt durch Hineindrücken oder Hineinstreichen desselben. Die überschüssige Menge wird unten und oben glatt abgestrichen und der Apparat parallel seiner Achse eingeführt. Ist der Stoff so fest, daß beim Zusammenstecken der Apparat zerbrechen könnte (Paraffin, Ceresin u. s. w.), so

wird der geschmolzene Stoff mit Hilfe der Pipette in das mit seiner kleinen Öffnung auf eine Glasplatte oder Tischplatte gestellte Gefäß gegossen, und noch ehe der Stoff völlig erstarrt ist, von oben her der Apparat aufgesteckt. Es ist darauf zu achten, daß das Ausflußgefäß so tief in die Metallhülse hineingreift, wie die drei Sperrstäbchen *d* gestatten. Der Apparat wird dann in einem etwa 4 cm weiten Reagensrohre durch einen Kork befestigt und im Wasserbade erhitzt. Der Temperaturanstieg im Wasserbad soll 1° die Minute betragen. Kurz bevor der erste Tropfen abfällt, beginnt der erweichende Stoff in Form einer gewölbten Fläche aus der unteren Öffnung herauszutreten. Dieser gut zu beobachtende Punkt ist als Beginn des Fließens niederzuschreiben. Die Geschwindigkeit des Heraustretens der Masse nimmt mit steigender Erhitzung zu, bis der Tropfen abfällt. Dieser Punkt ist als Tropfpunkt anzugeben.

Fig. 55.



Zur Herstellung von Kerzenmaterial wird nach A. Berger (D. R. P. Nr. 157402) Paraffinen oder deren Mischungen mit Stearinsäure und Palmitinsäure Paraffinöl zugesetzt, um die Transparenz der daraus hergestellten Kerzen aufzuheben. — Es kann die Menge des Zusatzes innerhalb weiter Grenzen wechseln, und die Mischung erfolgt bei einer dem jeweils zur Anwendung gelangenden Material entsprechend gewählten Temperatur. Eine brauchbare Mischung besteht beispielsweise aus 70 Proz. Paraffin, 15 Proz. Stearin, 15 Proz. Paraffinöl. Die gewünschte Wirkung kann indessen auch schon mit wesentlich niedrigeren Zusätzen erhalten werden, wobei ohne Beeinträchtigung der Wirkung gleichzeitig der Stearingehalt vermindert, also eine weitere Verbilligung erzielt werden kann. Ein derartiges Gemisch ist beispielsweise das folgende: 90 Proz. Paraffin, 5 Proz. Stearin, 5 Proz. Paraffinöl.

Kerze mit farbigem Kern. Nach O. Hausamann (D. R. P. Nr. 157209) sind Kerzen mit einem farbigen, ihre Dochte umkleidenden Kern versehen, welcher im gleichen Verhältnis wie die übrige Kerzenmasse schmilzt und für die Kerzen ein besonderes Merkzeichen bilden soll. Zur Herstellung einer solchen Kerze wird der Docht vor dem Kerzengießen durch eine geschmolzene farbige Kerzenmasse und eine die äußere Form des Kernes bestimmende Lehre hindurchgezogen, so daß er mit dieser Masse bekleidet wird, welche an den Enden der Kerze farbig zum Vorschein kommt und sich auch während des Brennens dauernd von der Hauptkerzenmasse scharf unterscheidet. Das Färben der Kernmasse geschieht mittels fettlöslicher Anilinfarben. Die den Kern umgebende Masse des Kerzenkörpers kann weiß oder andersfarbig wie der Kern sein.

Krückwerk für Seifensiedekessel mit von einer gemeinschaftlichen Kurbelwelle aus wechselseitig auf- und abwärts bewegten Tellern von A. Krull (D. R. P. Nr. 161 682) ist dadurch gekennzeichnet, daß mit dem Krückwerk ein am Boden des Siedekessels wirkendes Rührwerk verbunden ist, welches beliebig zugleich mit dem Krückwerk in Bewegung gesetzt werden kann, zu dem Zwecke, bei sachgemäßer Durchkrückung der Masse das für manche Seifensorten gleichzeitig erforderliche Umrühren in bequemer Weise zu ermöglichen.

Verfahren zur Verseifung von Fettsäuren und Harzen mittels Alkalicarbonaten in geschlossenen Kesseln unter Druck bei gleichzeitiger Gewinnung der entstehenden gasförmigen Nebenprodukte (Kohlensäure) von W. Heckhausen (D. R. P. Nr. 158 929) ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Kochkessel entweichenden Gase in einen Windkessel geleitet werden, aus dem sie nach Reinigungsapparaten und von diesen nach der Verbrauchsstelle gelangen können.

Vorrichtung zum Erstarrenlassen von flüssiger Seife in Formen von F. Daum (D. R. P. Nr. 157 509) ist gekennzeichnet durch eine am Umfange mit kastenartigen Ausschnitten zur Aufnahme der flüssigen Seife versehene Drehtrommel, welche entweder innerlich oder äußerlich oder innerlich und äußerlich gekühlt ist.

Zur Herstellung mit Umhüllungen versehener Seifenstücke aus heißflüssiger, beim Erkalten erstarrender Seife wird nach W. Rödiger (D. R. P. Nr. 158 572) die Seife nach ihrer Fertigstellung in noch flüssigem oder breiigem Zustande in die Umhüllungen (Pappschachteln, Papierbeutel, Papierhülsen) eingefüllt.

Zur Herstellung antiseptischer Seifen versetzt die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler (D. R. P. Nr. 157 737) Seifen beliebiger Zusammensetzung mit Zinksuperoxyd.

Seife oder anderes Waschmittel von R. A. Jones (D. R. P. Nr. 159 098) ist gekennzeichnet durch einen bleibenden Schutzüberzug über den einen Teil derselben.

Reisöl für Seifenfabriken, hergestellt aus Reiskleie und Reiskeimen, lieferte nach G. Lutz (Seifensiederzg. 1905, 738) eine dunkle Schmierseife, die beim Erkalten ziemlich fest war und beim Waschen einen reichlichen Schaum ergab; der Geruch des Öles war bei der Seife nicht mehr so penetrant. Reisöl kann daher unbedenklich als Ersatz für dunkles Olein, Mohnöl- und Sesamölnachschlag angewandt werden.

Zur Herstellung von Seife will C. Ferrier (Corps gras 1905, 18) das beim Ammoniaksodaverfahren als Zwischenprodukt erhaltene Bicarbonat in geschlossenen Kesseln mit Fettsäure erhitzen.

Zur Herstellung von Seife für chemische Wäschereien empfiehlt S. Eisenstein (Seifenf. 1905, 997) folgende Ansätze: Für feste, weiße Benzinseife: 57,6 k Olein + 6,8 k Salmiakgeist (spez. Gew. = 0,91). Die Masse muß anhaltend kräftig gerührt

und darf nicht erwärmt werden. Die Seife muß sich klar in Benzin lösen. Für Benzinseifenpulver: 56,8 k Stearin + 6,8 k Salmiakgeist (spez. Gew. = 0,91) (oder + 9,3 k oder + 18,6 k Anilinöl). Die erstarrten Benzinseifen werden zu Pulver verrieben. Für flüssige Benzinseifen: A. 100 k Essigäther (spez. Gew. 0,88) + 6 k beste Schmierseife (ohne Zusatz von Dextrin oder Kartoffelmehl). — B. 30 k 60proz. Spiritus + 10 k beste Marseiller Seife. Zu der Lösung setzt man kalt: 100 k Benzin + 20 k Reinbenzol + 10 k weißes Olein. Seife A dient zur Entfernung derjenigen Flecken, welche man mit Benzin nicht entfernen kann (alte Teer-, Ölfarbenflecken u. s. w.), sie verursacht keine Ränder und greift keine Farben an. B dient zum Anbürsten und als Zusatz zum Benzin in der Waschtrommel.

Als Füllmittel für Seife empfiehlt Hilde (Seifenf. 1905, 1071) fein gepulverten Asbest.

Zur Bestimmung von Wasser und freiem Alkali in den Seifen wird nach K. Braun (Z. angew. 1905, 573) ein weithalsiger Erlenmeyerkolben von 125 cc Inhalt mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die Bohrung ragt ein möglichst weites, zweimal gebogenes Glasrohr. Dasselbe ist gefüllt mit Natronkalk und mit einem Wattepfropfen nur lose verschlossen. Der Natronkalk verhindert den Zutritt der Kohlensäure und trägt zum Trockenprozeß wesentlich bei. Feste Seifen werden auf einer kleinen Reibe zerkleinert und eine Durchschnittsprobe zur Untersuchung herangezogen. Man stellt das ohne Rohr zuvor gewogene Kölbchen mit dem Untersuchungsmaterial in den Wassertrockenschrank, worin es bis zur Gewichtskonstanz verbleibt. Darauf wird in möglichst wenig Alkohol gelöst, falls erforderlich filtriert und titriert.

Zur Bestimmung von Harz in Seifen werden nach R. E. Divine (Chem Rev. 1905, 112) 3 g der trockenen, auf Harz zu untersuchenden Fettsäuren in eine 100 cc fassende Glasflasche mit Glasstopfen eingewogen und in 25 cc absoluten Alkohol gelöst. Darauf wird die Flasche in kaltes Wasser gestellt, 25 cc mit Salzsäure gesättigter Alkohol hinzugefügt, 20 Minuten stehen gelassen, 10 g trockenes, granuliertes Zinkchlorid hinzugefügt, umgeschüttelt, wieder abgekühlt und nochmals 20 Minuten stehen gelassen. Der Flascheninhalt wird jetzt in 200 cc Wasser gegossen, die sich in einem 500 cc fassenden Becherglas befinden, die Flasche mit schwachem Alkohol nachgespült, eine kleine Stange Zink hinzugefügt und nun bei bedecktem Glas auf dem Drahtnetz erhitzt, bis der Alkohol entfernt ist. Nach dem Abkühlen werden die Ester und die Harzsäuren mit Äther in einem Scheidetrichter gespült, die ätherische Schicht wird mit Wasser bis zur Entfernung der Mineralsäure gewaschen, der Äther abdestilliert, die Ester und Harzsäure in neutralem Alkohol gelöst und mit Kalilauge und Phenolphtalein titriert.

Zur Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen werden diese nach Garrigues (Corps gras 1905, 34) mit Schwefelsäure neutralisiert und die Fettsäuren mit Aluminiumsulfat abgeschieden. Die

Lauge wird im Vakuumapparat bis zu einem Gehalt von 25 bis 40 Proz. Glycerin eingedampft. Die sich hierbei ausscheidenden Salze werden durch Filtration getrennt und die noch im Filtrat enthaltenen Sulfate mit Chlorbaryum gefällt. Das Chlorbaryum fällt außerdem die etwa noch als lösliche Alkaliseifen vorhandenen unlöslichen Fettsäuren unter Bildung von Baryumseifen. Nun werden die flüchtigen Fettsäuren mittels Schwefelsäure frei gemacht. In der bereits eingeengten Lauge ist jetzt ein Teil derselben unlöslich. Man filtriert zugleich mit den Baryumseifen und dem Baryumsulfat und dampft im Vakuum abermals ein bis zu einem Glyceringehalt von 70 bis 90 Proz. Hierbei scheiden sich wieder Salze aus, und das Glycerin ist vor dem Destillieren von dem größten Teil der flüchtigen Fettsäuren gereinigt. Um zu vermeiden, daß bei der Destillation noch vorhandene Spuren von Fettsäuren oder Glyceriden mit übergehen, gibt man Soda in den Destillationsapparat. Die Destillation des Glycerins geschieht in einem Vakuumapparat so, daß das Glycerin bei 163° übergeht.

Zur Bestimmung des Glycerins in Unterlaugen wird nach K. Braun (Chemzg. 1905, 763) 1 cc filtrierte Unterlauge in einem Rundkolben von etwa 1 *l* Inhalt mit wenig Wasser verdünnt, ein Überschuß an konzentrierter Kaliumdichromatlösung zugegeben und danach noch etwa 10 cc Schwefelsäure. Enthalten die Unterlaugen Carbonate, so muß man diese zuvor mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen und die Kohlensäure durch Kochen austreiben. Den Kolben verbinde man mit einem Liebigschen Kühler, dessen verlängertes gebogenes Ende in eine Vorlage mündet, in welcher sich etwa 100 cc $\frac{n}{1}$-Kalilauge befinden. Diese Kalilauge muß frei von Kohlensäure sein. Man destilliere anfangs mit kleiner Flamme. Nach etwa $^1/_2$ Std. wird die Destillation unterbrochen und die übergangene Kohlensäure mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt. Das gebildete Baryumcarbonat wird abfiltriert und ausgewaschen, bis auch nicht die geringste Spur von freiem Alkali nachweisbar ist. Filter mit Niederschlag bringt man in ein Becherglas und löst in einer bestimmten Menge $\frac{n}{10}$-Salzsäure. Der Überschuß an Salzsäure wird, mit Phenolphthalein als Indikator, mit $\frac{n}{10}$-Kalilauge zurücktitriert. 1 cc $\frac{n}{10}$-Salzsäure ist = 0,0022 g Kohlendioxyd, und 1 g Glycerin entspricht 1,434 g Kohlensäureanhydrid. Für 1 cc Unterlauge nehme man etwa 5 g Kaliumdichromat und 10 cc Schwefelsäure. Für das gefällte Baryumcarbonat genügen meist 50 cc $\frac{n}{10}$-Salzsäure. Bei der prozentualen Berechnung berücksichtige man das spezifische Gewicht, bez. wäge eine bestimmte Menge Unterlauge ab.

Bestimmung des Glycerins in Unterlaugen. H. Strauss (Chemzg. 1905, 1100) verwendet von Rohglycerin 3 bis 4 g, von eingedampfter Unterlauge 10 bis 15 g, von verdünnter Unterlauge 20 bis 30 g, welche in einem 100 cc-Meßkölbchen abgewogen werden. Sind größere Mengen Seifenschlamm in der Lauge suspendiert, so kann man zur Glycerinbestimmung entweder die unfiltrierte Lauge benutzen, indem man durch kräftiges Durchschütteln den Schlamm in der Flüssigkeit

gleichmäßig verteilt und dann die Probe entnimmt, oder man verwendet die filtrierte Lauge und berücksichtigt den nach dem Trocknen gewogenen und auf die Gesamtflüssigkeit in Prozenten berechneten Schlamm bei der Berechnung des Glyceringehaltes. Enthält die Unterlauge größere Mengen Chloride, so ist es ratsam, das Chlor durch etwa 1 g in Wasser aufgeschlämmtes Silberoxyd auszufällen, welches man unter kräftigem Umschütteln zugibt und nach dessen Zusatz man die Flüssigkeit einige Minuten stehen läßt. Ist nur wenig Chlor in der Lauge vorhanden, so kann man den Zusatz von Silberoxyd unterlassen und sogleich eine zur Fällung von Seife, Carbonaten u. s. w. ausreichende Menge Bleiessig zusetzen. Der Bleiessigzusatz ist meist genügend, wenn die überstehende Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages klar und farblos erscheint, doch versäume man nie, sich durch Einfallenlassen eines Tropfens Bleiessig von der vollständigen Ausfällung noch zu überzeugen. War die Ausfällung noch nicht vollständig, so wird weiter Bleiessig zugegeben bez. mit Bleiessig aufgefüllt; nach vollständiger Ausfällung füllt man mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und filtriert alsdann. Von diesem Filtrat werden 10 cc = $^1/_{10}$ der abgewogenen Unterlauge zur Glycerinbestimmung verwandt. — 5 bis 6 g möglichst fein gepulvertes Kaliumbichromat werden in den Rundkolben, welcher etwa 250 cc faßt, gegeben, durch dessen zweifach durchbohrten Gummistopfen der Tropftrichter und das gebogene Rohr des Rückflußkühlers geht. Durch den Tropftrichter läßt man die durch eine Pipette abgemessenen 10 cc der präparierten Lauge, darauf 20 cc destilliertes Wasser und alsdann allmählich 20 cc Schwefelsäure (1 T. konz. Schwefelsäure und 2 T. Wasser) in den Kolben einfließen. — Die entwickelte Kohlensäure wird getrocknet und gewogen. Nach etwa 20 Min. langem Kochen wird der Bunsenbrenner entfernt und noch weitere 20 Min. lang Luft durchgeleitet. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates multipliziert mit 0,6976 ergibt die in dem zehnten Teile der abgewogenen Unterlauge enthaltene Menge Glycerin.

Zur Bestimmung des Glycerins in Rohglycerin und Seifenunterlauge ist nach F. Schulze (Z. landw. Österr. 1905, 155) das Permanganatverfahren unbrauchbar. Das Acetinverfahren ist besonders anwendbar zur Ermittelung des Glyceringehaltes in konzentriertem Glycerin, sowie Destillationsrohglycerin, weniger gut aber für dünne Glycerinlösungen, wie sie z. B. die Seifenunterlaugen darstellen, die höchstens 20 bis 25 Proz. enthalten. Das Verfahren selbst ist kein Schnellverfahren und bei Laugen erst recht nicht, da diese erst konzentriert werden müssen. Es wird deshalb in Fabriken wohl immer nur als Kontrolle in zweifelhaften Fällen herangezogen werden. — Das Jodidverfahren von Zeisel und Fanto gab befriedigende Resultate, nur ist das Verfahren zu teuer und infolge der langen Arbeitszeit, die es beansprucht, zu Massenuntersuchungen ungeeignet. Das Bichromatverfahren ist ebenfalls eine gute Methode, die auch ein schnelles Arbeiten, zumal in der Art von Richardson und Jaffé gestattet. Die volumetrische

Bestimmung gibt etwas zu geringe Werte, die bei konzentriertem Glycerin unter Umständen auch beträchtlich werden können. Dennoch ist dieses Verfahren zu empfehlen, wenn es auf die Erlangung eines zu erhaltenden Resultates ankommt.

Vergleichende Bestimmungen des Glycerins von F. Schulze (Chemzg. 1905, 976) ergaben: 1. Die Oxydation des Glycerins zu Oxalsäure findet weder unter den von Benedikt-Zsigmondy, noch von Herbig bez. Mangold angegebenen Bedingungen mit jener Sicherheit statt, die durchaus notwendig ist, wenn dieses Verfahren als analytische Methode Verwendung finden soll. Man kann ganz brauchbare Resultate erhalten, ist jedoch nie sicher, ob die Oxydation vollständig, unvollständig oder zu weit gegangen ist. Man sollte daher das Benediktsche Verfahren fallen lassen und ihm nur noch ein historisches Interesse beimessen. 2. Das Acetinverfahren hat sich von Anfang an nicht bewährt. Abgesehen davon, daß es für verdünnte Glycerinlösungen direkt unbrauchbar ist, gibt es keine konstanten Werte. Will man es anwenden, so sind immer mehrere Kontrollbestimmungen notwendig, deren Mittel als richtig anzusehen ist. Es wäre das Beste, das Verfahren aus der Reihe der brauchbaren zu streichen. 3. Die Verbrennung des Glycerins zu Kohlendioxyd mittels Bichromat und Schwefelsäure ist eine vollständige, jedoch werden, wenn man den Verbrauch an Bichromat bestimmt, in der Regel zu hohe Resultate erhalten. Im allgemeinen kann man annehmen, daß statt der geforderten 100 Proz. deren 110 erhalten werden. Es ist deshalb das erhaltene Resultat um 10 Proz. zu erniedrigen oder aber der Titer der Hehnerschen Lösung zu erhöhen, so daß man annimmt, 74,86 g $K_2Cr_2O_7$ entsprächen nicht 10 g, sondern 11 g Glycerin. Die Messung der Kohlensäure gibt in der Regel etwas zu niedrige Werte, weil sich wahrscheinlich die Kohlensäure nicht vollständig austreiben läßt. Immerhin übertrifft diese Bestimmungsart an Genauigkeit die Hehnersche bedeutend, denn es werden statt 100 Proz. mindestens 95 Proz. gefunden. Will man hier eine Korrektur anbringen, so müßte man die erhaltenen Werte um etwa 2 bis 3 Proz. erhöhen. Das Bichromatverfahren ist vorläufig bei der Glycerinbestimmung nur dann mit Sicherheit zu verwenden, wenn Phosphorsäure abwesend ist. 4. Die Zeisel-Fantosche Jodidbestimmung ist ein gut ausgearbeitetes, sicheres Verfahren. Wo es jedoch auf häufige Untersuchung von Glycerinen ankommt, wie es in Fabriken der Fall ist, wird man es des Kostenpunktes wegen nur als Kontrolle benutzen und der volumetrischen Bestimmung den Vorzug geben dürfen.

Zur Bestimmung des Glycerins empfiehlt Taurel (Mon. sc. 18, 574) die Oxydation mit Bichromat. Bei unreinen Glycerinen ist eine vorherige Reinigung mittels Bleiacetat notwendig. Wenn das Glycerin nicht neutral reagiert, muß es vor dem Zusatz von Bleiacetat neutralisiert werden. Zur Fällung eignet sich am besten zweibasisches Bleiacetat. Der Überschuß des Fällungsmittels muß vor Zusatz der Bichromatlösung durch Natriumsulfat entfernt werden. Sind größere Mengen Chloride

vorhanden, so muß das entweichende Chlor in einer Lösung von arseniger Säure aufgefangen und bestimmt werden, um eine entsprechende Korrektur des Oxydationswertes zu ermöglichen.

Glycerinbestimmung. Nach Shukoff und Schestakoff (Z. angew. 1905, 1657) liefert die Extraktionsmethode zu hohe Resultate, da außer Glycerin noch andere, weder durch Petroläther, noch durch Trocknen zu entfernende Substanzen mit extrahiert bez. mitgewogen werden; eine absolut genaue gravimetrische Feststellung des Glycerins läßt sich nicht, oder doch praktisch nicht, ermöglichen, da beim Trocknen des Glycerins, je nach der gewählten Temperatur, entweder Glycerinverluste eintreten, oder aber Aceton bez. später aufgenommenes Wasser nicht bis zum letzten Rest durch Verdampfen entfernt wird. Sind die daher rührenden Unterschiede in den Analysenresultaten der verschiedenen Methoden auch bei Seifenunterlaugen und Glycerinwässern weniger bemerkbar, sie betragen hier nur 0,1 bis 0,2 Proz., so machen sie doch bei Rohglycerinen und Dynamitglycerinen nicht selten etwa 1 Proz. aus. — Die Extraktionsmethode ist wohl brauchbar zur Bestimmung des Glycerins, doch empfiehlt sich ihre Anwendung nur neben den anderen, nicht an Stelle der anderen, schon bestehenden Methoden. Bei verdünnteren glycerinhaltigen Lösungen (Seifenunterlauge, Glycerinwässer) liefert die Oxydationsmethode weit leichter und schneller ebenso genaue Resultate, und bei Rohglycerinen u. s. w. geben Acetin- und Oxydationsmethode im allgemeinen keine wesentlich davon verschiedenen Resultate.

Firnisse, Anstriche.

Verfahren zur Verhinderung der beim Erhitzen von fetten Ölen auf hohe Temperaturen auftretenden Abscheidungen bez. der Bildung gelatinöser Massen von W. Traine (D. R. P. Nr. 161 941) besteht darin, daß den Ölen kleine Mengen von Alkalien, kohlensaurer Alkalien oder alkalischer Erden, insbesondere Kalk, zugesetzt werden.

Verfahren zur Reinigung von Leinöl für die Herstellung von Lacken und Firnissen von C. Niegemann (D. R. P. Nr. 163056) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Öle in bekannter Weise einer bei ihrem Gefrierpunkt liegenden Temperatur aussetzt und sie dann bei einer Temperatur, bei der sie durch Schmelzen und Lösen der abgeschiedenen Fettstoffe wieder filtrierfähig werden, die aber immer noch unter dem Nullpunkt liegt, filtriert, zum Zwecke, die das Flockigwerden der Öle bewirkenden, durch das Verfahren unlöslich gewordenen Eiweißstoffe abzuscheiden.

Verfahren zur Herstellung eines Binde- und Fixiermittels für Farben, insbesondere für Mineralfarben, von A. Junkers (D. R. P. Nr. 162 340), besteht darin, daß man einer Wasserglaslösung Zellstoff in fester Form oder in Lösung zusetzt.

Verfahren zur Herstellung der Lösungen von Kopal und Bernstein in Leinöl von H. Terrisse (D. R. P. Nr. 165008)

besteht darin, daß man die Harze zuerst in Naphthalin durch Erhitzen unter Druck bei Temperaturen von 250 bis 290° auflöst, zu diesen Lösungen Leinöl hinzusetzt und das Naphthalin durch Destillation entfernt.

Verfahren zur Herstellung einer weißen Anstrichfarbe von Schuijt & Kuntze (D. R. P. Nr. 163524) ist dadurch gekennzeichnet, daß man durch Einwirkung von Chlorzink auf Zinkoxyd (Zinkweiß) diesem einen Gehalt an Zinkoxychlorid gibt und das Zinkoxychlorid enthaltende Produkt mit einem Alkalicarbonat weiter behandelt.

Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Bernsteinabfällen von H. Thiemann (D. R. P. Nr. 163525) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das in bekannter Weise aus Bernsteinabfällen durch Behandlung mit Chloroform gewonnene γ-Harz nach der Abtrennung von α- und β-Harz in der für die Herstellung von Lacken üblichen Weise verarbeitet.

Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Gummiharzen von A. Tixier (D. R. P. Nr. 160791) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Auflösung der Harze neben den in der Lackfabrikation üblichen Zusätzen, wie Terpentinöl, Benzin, Alkohol, fettem Öl o. dgl., Terpineol oder das durch Einwirkung von Säuren auf Terpentinöl entstehende terpineolhaltige Produkt verwendet (vgl. Mon. sc. 1905, 576).

Verfahren zur Herstellung von Farbmassen bez. Anstrichfarben unter Verwendung von kieselsäure- und glashaltigen Füllstoffen von W. P. Thompson (D. R. P. Nr. 160676) ist dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoff im wesentlichen der von der Spiegelglasfabrikation abfallende feine Schleifsand verwendet wird.

Farbenreibmaschine mit kegelförmigen, einander entgegengesetzt gerichteten, elastisch gelagerten Mahlkörpern von H. E. Menier (D. R. P. Nr. 162161) ist gekennzeichnet durch eine central angeordnete und sich drehende Reibscheibe, um die sich zwei oder mehrere Reibscheiben in entgegengesetzter Richtung und mit größerer Umfangsgeschwindigkeit als die centrale Scheibe drehen, so daß sie die zu verarbeitende, nahe dem größten Durchmesser der centralen Scheibe zugeführte Farbe aufnehmen und infolge ihrer größeren Umfangsgeschwindigkeit auf bez. zwischen sich hochbefördern, wodurch die Farbe vor ihrem Eintritt in einen Sammelbehälter der Wirkung der Reibscheiben wiederholt unterworfen wird.

Anstrichmasse zur Erzeugung wetterbeständiger und gas- bez. dampfdurchlässiger Überzüge auf Mauerwerk, Sandstein und ähnlichen porösen Materialien von H. Gärtner (D. R. P. Nr. 161585) besteht aus einer innigen Mischung oder Emulsion von Carnaubawachs und Olivenölseife mit wässeriger Natriumsilikat-(Wasserglas-)lösung.

Anstrichmasse für das Innere von Dampfkesseln behufs Verhütung von Kesselsteinbildung von Moll & Cp. (D. R. P. Nr. 161058) ist gekennzeichnet durch eine Mischung von Graphit,

Teeröl und Asphalt, welche durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und dadurch in gleichmäßig dünner Schicht auf die Kesselwandung leicht auftragbar ist. (Vor Anwendung dieses Anstriches muß gewarnt werden.)

Zum Bleichen von Schellack löst J. C. Umney (Phot. Wochenbl. 1905, 487) durch Kochen mit Alkalilauge, filtriert und versetzt mit unterchlorigsaurem Natrium. Durch Salzsäure wird der Schellack gefällt und durch Kneten unter warmem Wasser, das oft erneuert werden muß, gründlich ausgewaschen. Solcher Schellack löst sich vollständig klar in Alkohol.

Amerikanisches Kolophonium untersuchte P. Levy (Z. angew. 1905, 1739), — M. Rakusin (Chemzg. 1905, 669) das Bernsteinöl.

Das Bleichen von Leinöl zur Firnisfabrikation wird beschrieben (Chem. Rev. 1905, 114). In einem mit Blei ausgekleideten Bottich mit Rührvorrichtung bringt man Leinöl, setzt 3 bis 5 Proz. konzentrierte Schwefelsäure dazu und läßt das Rührwerk 10 Stunden rotieren. Dann füllt man das Öl in Glasgefäße und stellt dieselben unter einem Glasdache auf, wo sie 3 bis 6 Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt verbleiben, während welcher Zeit die Gefäße in den ersten 3 Wochen von Zeit zu Zeit aufgeschüttelt werden. Die Schwefelsäure zerstört die das Öl färbenden, fremden, organischen Stoffe, welche sich als dunkler Satz zu Boden setzen. Nach 6 Wochen preßt man das Öl vom Bodensatze in einen Bottich ab und entfernt dann durch Behandeln mit warmem Wasser die Säure. Das entsäuerte Öl wird nun noch schwach erhitzt, um die letzten Anteile von Feuchtigkeit zu entfernen, und durch Sägespäne filtriert. — Das Bleichen von Leinöl mittels Eisenvitriol geschieht auf dieselbe Art wie mit Schwefelsäure, nur verwendet man hier anstatt der Schwefelsäure 10 bis 12 Proz. Eisenvitriol, gelöst in 25 *l* Wasser. Die weitere Behandlung wie oben. — Zum Bleichen des Leinöls mittels übermangansaurem Kalium und Salzsäure bringt man in einen Bleibottich 100 k Leinöl und versetzt dasselbe mit 3 Proz. Kaliumpermanganat, gelöst in 10 *l* Wasser und rührt 1 Stunde, worauf man 48 Stunden stehen läßt und nur von Zeit zu Zeit umrührt. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man unter gutem Umrühren 6 Proz. Salzsäure von 20° Bé. hinzu, rührt noch 1 Stunde und läßt dann wieder 24 Stunden stehen, wobei auch wieder von Zeit zu Zeit aufgerührt wird. Nach Verlauf dieser Zeit bringt man das Öl in einen Holzbottich und wäscht mit warmem Wasser die überschüssige Säure aus. Das gewaschene Öl kann noch durch eine Filterpresse gedrückt werden. Dieses Verfahren ist etwas teurer als die beiden vorerwähnten; doch erhält man hier ein fast farbloses Öl. Will man das filtrierte Öl trockenfähiger machen, so bringt man es in einen flachen, eisernen Kessel und behandelt es durch 48 Stunden mit warmer Luft von 30 bis 40°. — Zum Bleichen mittels Salzsäure und Braunstein bringt man in einen mit Blei ausgekleideten Rührbottich 200 k rohes Leinöl und gießt unter gutem Rühren 25 k

Salzsäure dazu, läßt 1 Stunde rühren und beutelt dann 2,5 k Braunstein, feinst gemahlen, hinzu. Durch das bei der eintretenden Zersetzung des Braunsteins entweichende Chlor werden die färbenden organischen Bestandteile zerstört. Nach dem Einbeuteln des Braunsteines rührt man noch 4 bis 5 Stunden und läßt dann 48 Stunden stehen, worauf man das Öl mit warmem Wasser, wie oben, entsäuert. — Das Bleichen des Leinöles mittels Salzsäure, Braunstein und Kaliumbichromat geschieht auf dieselbe Art wie mit Salzsäure und Braunstein allein, nur mit dem Unterschiede, daß vor dem Einbeuteln des Braunsteines erst noch 10 k Kaliumbichromat, gelöst in 25 *l* Wasser, dem Leinöle zugegeben werden.

Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle. Nach W. Lippert (Z. angew. 1905, 94) trockneten die Öle im trockenen Raume schneller als wie in feuchter Luft, so daß dieses Verhalten auch für sämtliche trocknende Öle als Norm gelten dürfte. Das Alter der Öle ist dabei von keinem Einfluß, da das alte Leinöl und das alte Hanföl ebenso wie das frische Leinöl in dieser Hinsicht sich gleich verhielten. Sowie Spuren von Mangan in einem Öle vorhanden sind, findet aber ein besseres Trocknen im feuchten Raume statt als im trockenen, also gerade das umgekehrte Verhältnis. Demnach ist das Trocknen der Firnisse nicht nur von der Herstellungsweise und der Güte des dazu benutzten Materials abhängig, sondern auch, und zwar in ganz besonderem Maße, von den Zuständen der Atmosphäre.

Über Malerei sprach Ostwald (Z. Elektr. 1905, 944). Eine gewogene Menge Leinöl wurde auf Filtrierpapier gebracht, in eine mit Sauerstoff und Luft gefüllte Flasche gehängt, und diese mit einem Manometer versehen. In die Flasche wurde Kalilauge gebracht, um die Kohlensäure zu entfernen. In den ersten Tagen wird äußerst wenig Sauerstoff aufgenommen, das Öl blieb fast unverändert, dann wurde die Sauerstoffaufnahme für jeden Tag größer, erreichte ein Maximum, nahm ab und schließlich ging sie asymptotisch ihrem Ende entgegen. Diese Reihenfolge lehrt, daß hier eine Autokatalyse eintritt; es wird in dem Leinöl eine Substanz erzeugt, die den Oxydationsvorgang in noch unbekannter Weise beschleunigt. Beim Kochen von Firnis, d. h. von schnell trocknendem Leinöl, schafft man dem Leinöl bei höherer Temperatur Gelegenheit, den ersten, langsamen Oxydationsprozeß auszuführen; Leinölfirnis ist nichts als Leinöl, welches diesen Autokatalysator bereits in sich gebildet hat. — Wenn man ein Leinöl oder Mohnöl mit weißer Farbe anreibt, bekommt man ein schnell trocknendes Produkt; reibt man schwarze Farbe an, so bekommt man eine viel geringere Oxydationsgeschwindigkeit. Den Malern ist dies bekannt, schwarze Farben sind als schlechte Trockner berüchtigt. Versuche ergaben, daß die Reaktion durch das Licht beschleunigt wird. Maler stellen ein Bild in die Sonne, wenn sie es schnell trocknen lassen wollen. Will man ein Bild lange naß halten, so muß man es im Dunkeln halten. Die schwarze Farbe absorbiert das Licht und läßt es nicht zur Wirkung kommen; daher das

langsame Trocknen. — Eine Technik ist heute gebräuchlich, die auf voller Unkenntnis der physikalischen Gesetze beruht. Die rein künstlerische Wirkung ist die einzige Seite, die den heutigen Maler interessiert. Eine Gewissenspflicht, Bilder zu schaffen, die, wie etwa die der alten vlämischen Meister, ein halbes Jahrtausend dauern, ist dem modernen Maler nicht anerzogen. — Je größer die Dicke des Farbenauftragens ist, um so leichter sind die Bedingungen des baldigen Unterganges gegeben. Die Unterlage des Bildes, die Leinwand, und die Bildsubstanz sind ganz verschiedene Stoffe. Die Temperatur und die Feuchtigkeit wirkt in verschiedener Weise auf beide ein. Die Leinwand will sich bei der Temperaturerhöhung ausdehnen, das Leinöl hat die Tendenz, kleiner zu werden, die Folge sind Runzelbildungen, Risse, und was sonst dazu kommt. Dagegen gibt es einige Mittel. Das radikalste ist, überhaupt ohne Bindemittel zu arbeiten, und es gibt auch eine Technik dafür, sie heißt Pastell. Dieses ist nicht nur für kleine Gemälde anzuwenden, sondern auch für monumentale. Aber dies ist eine Technik für sich, und so entsteht doch wieder die Frage nach der Dauerhaftigkeit der Ölbilder. Ein Faktor dafür ist der dünne Auftrag, wie die alten Gemälde zeigen.

Die Prüfung von harz- und ölsauren Verbindungen kann nach L. E. Andes (Chem. Rev. 1905, 261) auf 2 verschiedene Arten ausgeführt werden: a) durch Lösen in Leinöl mit und ohne Erhitzen und b) durch Lösen in Terpentinöl und Vermischen der erhaltenen Lösung (flüssiger Siccative) mit Leinöl. Um einwandfreie Resultate zu erhalten, muß man unter allen Umständen nicht brechendes (nicht flockendes) Leinöl anwenden, das man durch Erhitzen des Leinöls auf 270 bis 300°, Erkaltenlassen und Filtration von den Ausscheidungen erhält. a) Die gefällten harzsauren Metalloxyde (harzsaures Blei, harzsaures Bleimangan und harzsaures Mangan) lösen sich meist schon bei 15 bis 18° in Leinöl. Man wendet $1^1/_2$ Proz. des Trockenmittels an. Bei geschmolzenen harzsauren Verbindungen erhitzt man in emaillierten Gefäßen $1^1/_2$ bis 3 Proz. des zerkleinerten Trockenmittels mit Leinöl zusammen, jedoch nicht über 140°. Bei den leinölsauren Verbindungen muß man meist über 140° erhitzen, um die Trockenmittel, von denen wieder $1^1/_2$ bis 3 Proz. angewandt werden, in Leinöl zu lösen. b) Zur Herstellung der flüssigen Siccative werden gleiche Mengen der harz- und leinölsauren Verbindungen im Verhältnis von 1 : 1,4 in Terpentinöl unter Wärmeanwendung gelöst. Von diesen flüssigen Siccativen setzt man je 5 bis 10 Proz. zum Leinöl hinzu. Die hergestellten Firnisproben läßt man in Flaschen mit rechteckigem Querschnitt im temperierten Raume mindestens 3 bis 4 Tage unberührt stehen. Dann prüft man Farbe, Transparenz (Klarheit), Konsistenz und den gebildeten Niederschlag. Die Trockenproben werden auf gereinigten Glastafeln von etwa 10 × 15 cm Fläche hergestellt. Man verstreicht mit dem Finger einige Tropfen des zu prüfenden Firnisses gleichmäßig auf diesem Glase, legt die eine schmale Seite auf eine etwa 1 bis $1^1/_2$ cm hohe Leiste, während die andere Seite auf die Tischfläche zu liegen kommt und beobachtet die

Trockendauer. Dieselbe beträgt bei guten Trockenmitteln 5 bis 8 Stunden, sie soll sich jedoch nicht über 12 bis höchstens 15 Stunden hinziehen.

Beurteilung von Leinöl für die Lackfabrikation. Nach C. Niegemann (Chemzg. 1905, 898) muß Leinöl bei gewöhnlicher Temperatur vollständig blank bleiben. Ein Bodensatz darf sich auch nach jahrelangem Lagern nicht bilden. Zum Sieden erhitzt, färbt sich reines Öl hell, d. h. es nimmt eine hellgrünliche Färbung an, und nach monatelangem Stehen im offenen Reagensglas darf es nicht die geringste Trübung zeigen. Nur ein Leinöl, welches diese Charakteristica zeigt, ist für die Lack-, Linoleumfabrikation u. s. w. wirklich zu empfehlen.

Die Prüfung von Leinölfirnis nach den vom russischen Marineministerium aufgestellten Vorschriften stellte L. v. Schmoelling (Chemzg. 1905, 56) zusammen.

Die Untersuchung von rostschutzbildenden Anstrichfarben erstreckt sich nach E. Bandow (Chemzg. 1905, 989) auf 1. Streichfähigkeit, 2. Deckkraft, 3. Verhalten gegen strömenden und gewöhnlichen Wasserdampf, 4. Rostbildung, 5. Einwirkung von chemischen Reagentien (Gasen und Säuredämpfen), 6. Elastizität, 7. Farbaufwand, 8. Trockenfähigkeit. Zu diesen Untersuchungen bedarf man einfacher Glasplatten etwa von der Größe 15 × 20 cm, auf welche die zu untersuchenden Farben möglichst gleichmäßig aufgestrichen werden. — Wohl die wichtigste Untersuchung einer Farbe, die zum Anstrich für Eisenkonstruktionen Verwendung finden soll, ist diejenige auf Rostbildung. Zu diesem Zwecke werden blankpolierte, rechteckige Eisenbleche (etwa 10 bis 30 cm) zweimal möglichst gleichmäßig mit Farbe gestrichen und etwa 8 Tage an der Luft getrocknet. Die gestrichenen Eisenplatten werden sodann mit der Farbschicht auf ein kochendes Wasserdampfbad gelegt und 10 bis 12 Std. lang dem Dampf ausgesetzt. Danach tupft man sie sofort vorsichtig mit Fließpapier ab und trocknet sie etwa 1 Std. lang bei 100°. Nach dem Abkühlen löst man die Farbschicht an der Stelle, wo dieselbe dem Wasserdampf ausgesetzt war, mit Chloroform ab. Bei Farben, die wirklich rostschützend sind, ist das polierte Eisenblech unverändert blank geblieben, ohne irgend welche Spuren von Rostansatz zu zeigen, während anderenfalls die Platten stellenweise oder häufig auch vollständig mit Rostflecken bedeckt erscheinen.

Die Untersuchung von Rostschutzmitteln ergab nach F. Ulzer (M. Wien 1905, 232) folgende Resultate: siehe Tabelle S. 564 und 565.

Kautschuk u. dgl.

Die wichtigsten Kautschuksorten des Handels besprach Volkens auf dem zweiten Kolonialkongreß in Berlin. Fast die Hälfte des Kautschuks wird von Brasilien in Form des sog. Parakautschuks geliefert. Gewonnen wird er von der Hevea brasiliensis. Die

Verbreitung dieser ist eine ganz ungeheure, sie erstreckt sich von der Mündung des Amazonenstromes bis zu dessen Quellgebieten und umfaßt dazu das ganze gewaltige Becken, welches die westsüdlichen Zuflüsse durchströmen. Verschifft wurden 1904 über Pará und von Manaos nach Europa 14 334, nach Nordamerika 16 309 t dieses Kautschuks. Zur Anpflanzung gekommen ist Hevea brasiliensis vorzugsweise in Ceylon und Malakka, wo schon über 10 Mill. Bäume der Ernte entgegenharren. Die ersten Erträge, die auf den Markt kamen, erzielten teilweise einen höheren Preis als die besten brasilianischen. In unseren Kolonien ist Hevea zur Zeit in Neu-Guinea mit 160 000, in Kamerun mit etwa 1000 Bäumen in Kultur genommen. — Außer Hevea hat Brasilien noch zwei weitere Kautschukbäume von Bedeutung, Manihot Glaziovit und Hancornia speciosa. Erstere, von der der Gearàkautschuk herrührt, ist nach Deutschostafrika überführt worden und verspricht den Pflanzern und den Eingeborenen, welche sich mit ihrer Kultur befassen, eine, wenn auch nicht hohe, so doch befriedigende Rente abzuwerfen. — Von allen Kautschuksorten am längsten bekannt ist die centralamerikanische, die von einem Maulbeergewächs, der Castilloa elastica, erzeugt wird. Auch von ihr sind bereits, besonders auf dem Isthmus und Tehuantepec, in Costa-Rica und Nicaragua, Plantagen vorhanden, die Millionen, freilich meist noch nicht anzapfbarer Bäume, umfassen. Ob sie sich auf die Dauer ergiebig erweisen werden, ist etwas fraglich geworden. In Kamerun hat man mit den Castilloakulturen jedenfalls keine guten Erfahrungen gemacht, ein Schädling vernichtete sie zum großen Teil. — Unter den Kautschukarten asiatischer Herkunft, die insgesamt nur etwa 5 Proz. für den Welthandel einschließen, spielt die Hauptrolle der Assamkautschuk, dessen Stammpflanze der auch bei uns in Zimmern gehaltene Gummibaum, Ficus elastica, ist. Die Holländer haben auf Java Pflanzungen davon, die schon aus dem Jahre 1861 herrühren. Wir bauen ihn in Togo und Neu-Guinea an, auch in Samoa scheint er gute Aussichten auf Erfolg zu haben. Ein anderer, gleichfalls einen guten Kautschuk gebender Feigenbaum, Ficus Schlechteri, der seine Heimat in Neu-Caledonien hat, ist durch die Botanische Centralstelle für die Kolonien nach Ostafrika, Togo, Kamerun und Neu-Guinea importiert worden. Überall gedeiht er nach neueren Nachrichten vorzüglich, so daß wir durch ihn vielleicht einmal den Vorsprung einholen könnten, den die Engländer und Holländer in der Kautschukkultur erreicht haben. — Das dritte große Produktionsgebiet für Kautschuk ist Afrika. 1880 führte es 2000, 1890 6000, 1900 16 000 t aus. Die Stammpflanzen sind hier sehr verschieden, in der Hauptsache aber Schlinggewächse aus der Gattung Landolphia. Nur ein einziger Baum hat neben ihnen Bedeutung erlangt, die Kickxia elastica. Nachdem die Bestände von dieser im Hinterlande von Lagos durch Raubbau so gut wie vernichtet worden sind, hat man sie im Großen in Kamerun zur Anpflanzung gebracht. Die ersten Ernten haben wir in 1 bis 2 Jahren zu erwarten. — Ob Kautschukplantagen sich auf die Dauer als eine so gute Kapitalsanlage erweisen werden, wie es augen-

Bezeichnung	Ätherlöslicher Anteil Proz.	Unverseifbares vom ätherlöslichen Teil Proz.	Alkohollösliches vom ätherunlöslichen Teil Proz.	Säurezahl	Flüchtiger Anteil Proz.	Natur des flüchtigen Anteiles
—	22,76	0,68	1,49	—	0	—
Schuppenpanzerfarbe 30	28,56	0,56	1,88	—	0	—
Schuppenpanzerfarbe 28a	29,49	0,46	0,87	—	—	—
—	—	—	—	—	36,2	Russisches Terpentinöl (Kienöl)
Rubigonit	19,47	0,70	0,74	—	—	—
Rosso G. T.	32,79	2,60	0,29	—	0	—
103 G. T.	43,46	2,07	0,32	3,2	—	—
Spezialfirnis	klarlöslich	3,71	—	5,4	31,7	Amylalkohol
ozonis. Leinölfirnis	"	4,60	—	5,5	—	—
ozonis. Glanzfirnis	"	1,90	—	4,9	—	—
Rostvernicht. Masse 1	7,18	53,8	0,40	0	24,8	Amylalkohol
Schuppenpanzerfarbe 1a in Pastenform	12,66	1,55	0,29	1,4	—	—
Rostvernicht. Masse 2	29,40	14,62	0,44	—	21,9	Amylalkohol
Schuppenpanzerfarbe 1a glänzend	34,24	0,53	0,30	—	5,4	—
Schuppenpanzerfarbe matt	15,39	0,72	0,06	—	6,5	—
Krokodilschuppenfarbe A	42,76	0,77	0,59	5,8	—	—
" AA	41,59	1,10	0,22	5,4	—	—
" B	39,00	0,98	0,44	—	—	—
—	38,22	3,16	0,54	—	—	—
Schuppenfarbe, schwarz	45,92	0,55	0,18	—	—	—
Festes Pulver	—	—	—	—	—	—
Graue Krokodilschuppenfarbe	44,53	0,72	0,08	—	—	—
Antiferrugin	klarlöslich	2,42	—	Säurezahl d. dest. Rückst. 115,8	63,6	Äthylalkohol
Antiferrugin	Petrolätherextr. 51,08	13,00	0,15	—	33,6	Russisches Terpentinöl (Kienöl)
Bessemer Farbe	47,91	1,40	0,45	6,3	0	—
Doppelfirnis	klarlöslich	0,80	—	3,4	—	—
Festes Pulver	—	—	—	—	—	—
Antisol	klarlöslich	0,44	—	Säurezahl d. dest. Rückst. 187,0	80,0	Äthyl- und Amylalkohol
Rostinit 2a	21,12	0,20	0,75	—	—	—
Rostinit 1a	24,85	0,38	0,74	6,3	7,0	Äthylalkohol
—	13,22	0,22	0,67	—	—	—
Antirost	—	—	—	—	52,0	Zumeist Öle des Steinkohlenteeres
—	19,77	0,14	—	—	16,5	Terpentinöl
—	—	—	—	—	25,8	Höher siedendes Petroleumbenzin

Asche Proz.	Zusammensetzung der Asche	Wahrscheinliche Zusammensetzung des Rostschutzmittels
67,90	Kieselsäure, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Kalk, Spuren Magnesia	Firnisfarbe, Eisenglimmer und metallisches Aluminium
62,54	Dasselbe	„ „ „ „ „
65,50	Dasselbe	„ „ „ „ „
0,20	—	Der Trockenrückstand beträgt 62,38 Proz. und besteht aus Asphalt oder einem Pech
78,55	Wie 1	Wie 1
59,58	Wie 1, hierzu noch viel Bleioxyd und etwas Zinkoxyd	Firnisfarbe, hauptsächlich Mennige enthaltend
55,72	Wie 1, hierzu viel Zinkoxyd und etwas Bleioxyd	Firnisfarbe, hauptsächl. Zinkweiß enthaltend
—	—	Firnis in Amylalkohol gelöst
—	—	Leinölfirnis
—	—	„
68,02	Wie 1, hierzu Manganoxydul, Baryt und Schwefelsäure	Feste Bestandteile, hauptsächlich Baryumsulfat
82,22	Wie 1	Firnisfarbe, Eisenglimmer
46,12	Dasselbe	Eisenglimmer
57,00	„	Firnisfarbe, Eisenglimmer
71,84	„	„ „
55,12	„	Firnisfarbe, Eisenglimmer und metallisches Aluminium
56,36	„	„ „ „ „ „
56,77	„	„ „ „ „ „
58,55	Wie 1, hierzu Zinksulfid, Baryt und Schwefelsäure	Firnisfarbe, feste Bestandteile (hauptsächl. Lithopone)
50,33	Wie 1, hierzu Kohlenstoff	Firnisfarbe, Eisenglimmer und Kohlenstoff
—	Wie 1	Eisenglimmer
52,72	Dasselbe	Firnisfarbe, Eisenglimmer
—	—	Lösung eines Harzes in Alkohol
15,59	Neben etwas Kieselsäure, Bleioxyd, Aluminiumoxyd und Eisenoxyd, viel Kalk und Schwefelsäure, ferner Kohlenstoff	Der Destillationsrückstand beträgt 64 Proz. und besteht aus Pech und wahrscheinlich einem Firnis. Feste Bestandteile, hauptsächlich Gips
38,10	Hauptsächlich Kieselsäure und Aluminiumoxyd neben Eisenoxyd, dann Kalk, Magnesia, schweflige Säure und Graphit	Firnisfarbe mit Bauxit oder Ton und schwefelkieshaltigem Graphit
—	—	Leinölfirnis
—	Wie 1	Eisenglimmer
—	—	Harzlösung in einer Mischung von Alkoholen
74,81	Wie 1, hierzu Zinkoxyd	Firnisfarbe, Eisenglimmer und Zinkweiß
58,68	Wie 1	Firnisfarbe, Eisenglimmer
84,11	Neben Kieselsäure, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Manganoxydul, Kalk und Magnesia, hauptsächlich Zinksulfid, Baryt, Schwefelsäure und Kohlenstoff	Leinölfirnis, Lithopone und Kohlenstoff, wahrscheinlich Graphit
3,60	—	Destillationsrückstand 46 Proz., davon die Hauptmenge Pech, gelöst in Steinkohlenteeröl
64,90	Hauptsächlich Bleioxyd, Kohlensäure, Schwefelsäure, Kohlenstoff, neben geringen Mengen von Kieselsäure, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Kalk	Bleiweiß, Leinölfirnis, Terpentinöl
15,0	Hauptsächlich Kalk und Schwefelsäure, neben geringen Mengen von Kieselsäure und Eisenoxyd	Destillationsrückstand 73,8 Proz., hauptsächlich Pech und Gips

blicklich erscheint, ist noch unsicher. Man weiß noch nicht, ob die Bäume, die gleichsam gewaltsam zu Kulturpflanzen gemacht werden, eine auf Jahre hinaus fortgesetzte Ausbeutung ertragen werden. — Es gibt Tausende von Milchsaft führenden Gewächsen, auch in unserer Flora sind solche vorhanden, und alle führen in der Milch auch gewisse Mengen von Kautschuk. Gelingt es, diesen von den gleichzeitig vorhandenen schädlichen Harz- und Eiweißmengen leicht zu trennen, so rückt die Kautschukfrage in ein neues Stadium.

Kautschukerträge der Kickxia elastica in Kamerun Nach Strunk (Gummizg. 1905, 248) sind siebenjährige Bäume etwa 12 m hoch und haben 1 m über dem Boden etwa 50 bis 60 cm Umfang. Beim Fällen eines solchen Baumes und gründlichen Ausbeuten desselben, wie beim Raubbau üblich, erhielt er nur 74 g Kautschuk. Im Südkamerungebiet sind die Ausbeuten an Latex wie an Kautschuk etwa doppelt so groß wie am Kamerunberg. Es scheint jedoch nicht möglich zu sein, bereits intensiv angezapft gewesene Bäume im folgenden Jahre schon wieder mit gleichem Erfolge anzuzapfen. — Nach S. Soskin (das. S. 294) sollen die Ausbeuten höher sein.

Mistelkautschuk. Nach G. Fendler (Gummizg. 1905, 181) wurden in Venezuela an den Schattenbäumen der Kaffeepflanzungen Misteln entdeckt, die besonders in ihren Früchten eine nicht unbeträchtliche Menge von Kautschuk enthalten. Der Kautschuk kann bereits verhältnismäßig leicht auf mechanischem Wege gewonnen werden. Die Früchte enthalten neben dem Kautschuk nennenswerte Mengen von Farb- und Gerbstoff.

Kautschukmisteln. Nach O. Warburg (Tropenpfl. 1905, 633) werden in Venezuela mehrere Kautschukmisteln unterschieden, großfrüchtige, mittelfrüchtige und kleinfrüchtige Arten. Den besten bez. meisten Kautschuk liefert die großfrüchtige Art, brauchbaren Kautschuk gibt auch die mittelfrüchtige Art, während man über die kleinfrüchtigen Arten nur schlecht unterrichtet ist. Die Untersuchung des eingesandten Herbarmaterials im Berliner Botanischen Museum hat folgendes Resultat ergeben: 1. Die großfrüchtige Art ist Strutanthus syringifolius Mart. — 2. Die mittelfrüchtige Art ist Phthirusa Theobromae (Willd) Eichl. — 3. Die kleinfrüchtige Art I ist Phthirusa pyrifolia (H. K. B.) Eichl., Art II ist eine sehr merkwürdige, wahrscheinlich einer neuen Gattung angehörige Form, Art III sind drei verschiedene Phoradendron-Arten, darunter Phoradendron rubrum (L.) Griseb., sowie zwei noch unbekannte Arten, die Verf. als Phoradendron Giordanae Warb. und Phoradendron Knoopii Warb. bezeichnen will, Art IV ist eine neue Strutanthus-Art, Strutanthus Roversii Warb. — Entweder man trocknet die reifen Früchte und verfertigt, wenn nicht in der Nähe eine Aufbereitungsanstalt ist, durch einfaches Mahlen oder Stampfen und Aufschlämmen mit Wasser einen zwar noch unreinen, aber doch billig transportierbaren Rohkautschuk; oder man quetscht die noch unreifen Früchte in einer Presse aus, gießt die Flüssigkeit durch ein Sieb und koaguliert den Kautschuk in dem Filtrate,

um ihn dann in einer Presse zu entwässern und als fertige Fladen zu versenden.

Zur Gewinnung von Kautschuk empfiehlt P. Cibot (Caoutchouc 1, 234) das bei Ceylon-Pará übliche Gewinnungsverfahren. Darnach hergestellte Fladen von Castilloa-Kautschuk zeigten nicht die bei Castilloa-Kautschuk sonst eintretende Schwarzfärbung, sondern blieben rein gelblich weiß und in dünner Schicht klar durchscheinend. Auch im Gebiet des Amazonenstromes wird man bald zu dieser rationelleren und ein Produkt von bedeutend höherem Werte liefernden Methode übergehen.

Ceylon-Plantagenkautschuk ist nach G. van den Kerckhove (Gummizg. 1905, 182) weniger gut als brasilianischer hard cure fine Pará.

Neue Kautschukbäume Madagaskars beschreibt H. Jumelle (Caoutchouc 2, 207). Pirahazo gehört zu den Euphorbiacen und liefert einen wenig sauerstoffhaltigen mittelguten Kautschuk. Der zweite Baum, Vahimainty gehört zu den Secamonen.

Das Sammeln des Kautschuks im belgischen und französischen Kongogebiete beschreibt E. de Wildeman (Caoutchouc 2, 238).

Die Zusammensetzung des Latex verschiedener Kautschukpflanzen bespricht R. Ditmar (Gummizg. 1905, 901). Gegen die Auffassung von Harries, daß der Kautschukkohlenwasserstoff seine Entstehung einer Reduktion von Pentosen zum Reste C_5H_8 und dessen Kondensation in statu nascendi zum Komplex $C_{10}H_{16}$ verdanke, macht er das Bedenken geltend, daß unter den in Kautschukmilchsäften bisher gefundenen Zuckerarten überhaupt noch keine Pentosen gefunden worden sind, wohl aber Methyl- und Dimethylinosit. Die Frage, nämlich ob der Kautschuk im Latex in den Kügelchen als solcher präexistiert oder noch als ein Körper von ölig sirupöser Konsistenz vorhanden ist, der an der Luft zu Kautschuk polymerisiert werde, ist noch unentschieden. (Vgl. Chemzg. 1905, 175.)

Zur Kenntnis der Kautschukarten gibt C. Harries (Ber. deutsch. 1905, 87, 1195 u. 3985) weitere Beiträge theoretischer Natur.

Die Nitrosite des Kautschuks untersuchte P. Alexander (Ber. deutsch. 1905, 181); er kann die Angaben von Weber und Harries nicht bestätigen. — Auch C. O. Weber (Gummizg. 1905, 354 u. 395) hat sich von der Unbrauchbarkeit des Nitrositverfahrens zur Analyse von Kautschuk überzeugt.

Verfahren zur Herstellung von Schutzkleidern aus gummiüberzogenen Stoffen der Canfield Rubber Cp. (D. R. P. Nr. 158 811) ist dadurch gekennzeichnet, daß die die Nähte bildenden Teile der zu verbindenden Stücke vor der Vulkanisierung zusammengelegt und in der Nahtbreite gepreßt werden, wobei die Naht noch zur Erhöhung ihrer Festigkeit mit einem überlappenden Streifen verlegt werden kann, der gleichfalls durch Druck befestigt wird.

Schwefelkohlenstoff als Quellungsmittel für Kautschuk untersuchte R. Ditmar (Gummizg. 1905, 578 u. 831).

Vulkanisation. Nach A. Bourn (India Rubber 1905, 93) wurde eine Mischung aus 100 Parakautschuk, 50 Bleioxyd, 3 Schwefel und 50 Kreide bei 40,55° in 211 Tagen, bei 333,33° in weniger als 1 Sekunde vulkanisiert.

Vulkanisation und Bleiglätte. C. O. Weber (Gummizg. 1905, 272) bestreitet, daß Bleiglätte kein Schwefelüberträger sei. Zwei Mischungen von Para-Bleiglätte-Schwefel und Mangabeira-Bleiglätte-Schwefel, oder an Stelle des Mangabeira eine afrikanische Kautschuksorte verhalten sich grundverschieden, indem die Paramischung bei sehr allmählicher Temperaturerhöhung bis auf 130° gut vulkanisiert unter Schwarzfärbung durch Bleisulfid, während unter gleichen Bedingungen die anderen Mischungen (in allen Fällen nur 3 Proz. des Kautschukgewichtes an Schwefel zugesetzt) ledergelb bleiben und nicht vulkanisieren. Weber meint, wenn eine derartige Mischung vulkanisieren soll, muß sich zuvor Bleisulfid gebildet haben.

Bei Vulkanisation mit Bleiglätte wird nach W. Esch (Gummizg. 1905, 977) Bleisulfid nur in untergeordneter Menge und infolge von Nebenreaktionen gebildet, andererseits zeigten Mischungen, welche an Stelle von Bleiglätte schon fertig gebildetes Bleisulfid enthielten, nicht die Vulkanisationsbeschleunigung wie bei Gegenwart von Bleiglätte, auch nicht das für bleiglättereiche Mischungen typische „Anbrennen“ bei längerer Behandlung auf den Mischwalzen. Die Wirkung der Bleiglätte kann nicht mit der Wirkung der Magnesia oder des Kalks auf eine Stufe gestellt werden, denn letztere treten schon bei mäßigen Temperaturen mit Schwefel direkt in Reaktion unter Bildung von Verbindungen, die ohne weitere Zusätze Vulkanisation zu bewirken vermögen, während bei den gleichen niedrigen Temperaturen Bleiglätte und Schwefel sich noch nicht miteinander umsetzten.

Die roten Kautschukscheiben für Flaschenverschlüsse sind nach F. Frank und A. Zahn (Gummizg. 1905, 1009) völlig unschädlich.

Die kolorimetrische Bestimmung des Kautschuks nach dem Behandeln mit Salpetersäure von J. Torrey ist nach R. Ditmar (Gummizg. 1905, 204) unbrauchbar.

Kautschukbestimmung. Nach Th. Budde (Arb. hyg.-chem. Unters. Hft. 29) besteht die Bromierungsflüssigkeit aus 16 g Brom (= 6 cc) und 1 g Jod, die in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf 1000 cc aufgefüllt werden. Zur Bestimmung wird etwa 1 g der Kautschukprobe in einem 100 cc-Kolben mit Tetrachlorkohlenstoff übergossen und unter wiederholtem Umschwenken so lange stehen gelassen, bis der Kautschuk gelöst bez. gleichmäßig verteilt ist. Man füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und wendet 10 cc zur Analyse an. Diese werden, falls nötig, in einer Allihnschen Röhre filtriert und mit etwa 50 cc CCl_4 nachgespült. Zu der Kautschuktetrachlorkohlenstofflösung werden nun

50 cc der Bromierungsflüssigkeit gegeben, wonach sich bald eine gallertige Substanz abscheidet. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist (1/4 Std.), gibt man ihr 1/2 Vol. Alkohol hinzu; die Flüssigkeit wird nun hellgelb und der Tetrabromkautschuk geht in die beständigere weiße Form über. Er läßt sich leicht auf ein gewogenes Filter bringen, wird hier mit einem Gemisch von 2 T. Tetrachlorkohlenstoff und 1 T. C_2H_5OH, dann noch mit reinem Alkohol gewaschen und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 1 T. Kautschuk $(C_{10}H_{16})x$ nimmt (4 Br)x auf, d. h. 456 g Tetrabromkautschuk zeigen 136 g Reinkautschuk an. Die Kautschukharze und die oxydierten Kautschuke nehmen nicht an der Bromreaktion teil.

Die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea untersuchten A. Tschirch und O. Müller (Arch. Pharm. 1905, 114), desgleichen die Albane und das Fluavil der Sumatraguttapercha (das. S. 133). Es wurden folgende Verbindungen abgeschieden:

Guinea-Guttapercha.					Sumatra-Guttapercha.				
Substanz	Schmelzp.	C	H	Formel	Substanz	Schmelzp.	C	H	Formel
Guinagutta . .	—	88,08	11,90	$C_{10}H_{16}$	Sumagutta . .	—	—	—	—
Guinalbanan . .	62°	84,75	12,93	$C_{42}H_{88}O$	Sumalbanan . .	61°	86,07	10,57	$C_{30}H_{44}O$
α-Guinalban . . (Nadelalban)	171°	85,59	11,72	$C_{42}H_{70}O$					
β-Guinalban . . [Kristall-(blättchen-)alban]	136°	84,91	10,11	$C_{22}H_{32}O$	α-Sumalban . . (Kristallalban)	228°	84,74	9,41	$C_{60}H_{80}O_3$ $C_{40}H_{52}O_2$
γ-Guinalban . . (Sphaeritalban)	111°	84,47	10,24	$C_{27}H_{32}O$	β-Sumalban . . (Sphaeritalban)	152°	82,52	10,05	$C_{30}H_{44}O_2$
					γ-Sumalban . . (Isosphaeritalban)	142°	82,27	10,28	$C_{30}H_{44}O_2$
α-Guinafluavil .	83°	83,34	11,50	$(C_{22}H_{36}O)_3$					
β-Guinafluavil .	72°	81,46	11,18	$C_{15}H_{24}O$					
β-Guinalbaresinol	104°	—	—	—	α-Sumalbaresinol	207°	84,38	11,37	$C_{50}H_{80}O_2$
γ-Guinalbaresinol	168°	83,84	11,87	$C_{26}H_{44}O$	β-Sumalbaresinol	151°	84,20	11,27	$C_{50}H_{80}O_2$
					γ-Sumalbaresinol	171°	83,55	11,23	$C_{40}H_{64}O_2$
α-Guinafluavilo-resinol . . .	136°	80,43	12,36	$C_{28}H_{48}O_2$	Sumafluaviloresi-nol	—	—	—	—

Balata untersuchten A. Tschiroh und E. Schereschewski (Arch. Pharm. 1905, 358). Unter dem Namen Balata kommt besonders aus Holl.- und Brit.-Guyana ein Produkt in den Handel, welches den wichtigsten Ersatz der Guttapercha darstellt. Im Jahre 1857 wurde die Balata in Europa durch Bleekrode bekannt, der das Produkt nach seiner Herkunft „Guttapercha von Surinam“ nannte. Die Stammpflanze ist Mimusops globosa Gärtn. (M. Balata Crueg), eine Sapotacee, deren Heimat Guyana ist. In den Handel kommt das Produkt in Form von lederartigen, elastischen, außen braunen, innen ebenfalls braunen oder

grauweißen Platten, die bei 49 bis 50° erweichen, plastisch werden und bei 149 bis 150° schmelzen. — Isoliert wurden

Bezeichnung	Aussehen	Schmelzpunkt	Formel
Balafluavil	gelb, amorph	—	$C_{10}H_{16}O$
β-Balalban	Rhombische Tafeln	108 bis 109°	$C_{27}H_{46}O_2$
α-Balalban	Nadeln	230 bis 231°	$C_{27}H_{42}O_2$
Balalbanan	Nadelbüschel und Aggregate kleiner, derber Kristalle	55 bis 56°	$C_{20}H_{32}O$ $C_{19}H_{32}O$
Balagutta	Gekrümmte Nadeln	—	$C_{10}H_{16}$

Gutta des Karitébaumes. Nach E. Ackermann (Caoutchouc 2, 133) gibt es zwei Arten dieses Baumes, von denen die gelbe keine oder nur eine minderwertige Gutta liefert, während die Gutta des roten Karité ganz vorzüglich ist, was seine Erklärung durch den Vergleich des Verhältnisses zwischen Gutta, Alban und Fluavil bei der Karité-Gutta und bei guter Sunda-Gutta findet:

	Karité-Gutta	Sunda-Gutta
Reingutta	92,0 Proz.	91,5 Proz.
Alban	5,8 „	6,0 „
Fluavil	2,2 „	2,5 „

Beide Bäume sind außerdem wertvoll durch ihre shea-Butter.

Zur Herstellung celluloidartiger Massen verarbeitet Claessen (D. R. P. Nr. 163 668) eine in 96proz. Alkohol ohne Zusatz anderer Lösungsmittel völlig lösliche Nitrocellulose in Verbindung mit leicht schmelzbaren Harzen oder Ceresin und etwa 96proz. Alkohol. Zur Herstellung der in Alkohol von 96 Vol.-Proz. ohne Zusatz anderer Lösungsmittel vollständig gelatinierenden Nitrocellulose werden 100 g Baumwolle von der Beschaffenheit, wie sie für die Herstellung von Cellulosenitraten gebräuchlich ist, in 3 k Salpeterschwefelsäure bei einer Temperatur von 40 bis 50° eingetragen. Das Salpeterschwefelsäuregemisch hat im Mittel folgende Zusammensetzung:

H_2O	19 Proz.
H_2SO_4	42 „
HNO_3	39 „

Verfahren zum Glänzendmachen von Celluloidgegenständen von W. Homberger (D. R. P. Nr. 163 912) ist gekennzeichnet durch die Verwendung eines aus Essigsäureanhydrid und gegebenenfalls Benzol, Essigäther u. dgl. bestehenden Bades, dessen Wirkung in an sich bekannter Weise durch einen Zusatz von Eisessig unterstützt werden kann, zum Zweck, die so behandelten Celluloidgegenstände auch an feuchter Luft trocknen zu können.

Verfahren zur Darstellung zusammenhängender undurchsichtiger Schichten vermittels Collodium oder Celluloid

der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 161 213) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf geeigneten Unterlagen Lösungen von Collodium oder Celluloid in solchen Lösungsmitteln bez. Gemischen derselben zur Verdunstung bringt, welche entweder bei der durch die Verdunstung bewirkten Abkühlung oder aber infolge teilweiser Verflüchtigung der Collodiumwolle nicht mehr in Lösung zu halten vermögen.

Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen von Zühl & Eisemann (D. R. P. Nr. 162 239) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrocellulose mit Acetylcellulose bez. mit anderen Celluloseestern organischer Säuren und mit Campher bez. Campherersatzmitteln mischt und in der für Celluloid üblichen Weise weiter verarbeitet.

Zur Vorbereitung von Celluloid für die Bemalung werden nach J. D. Kestner (D. R. P. Nr. 160 378) die zu färbenden Stellen mit in Äther aufgeschlämmtem Puder überzogen.

Feuergefährlichkeit der Celluloidwaren. Nach Gervais (Gorny Journal 1905, 133) ist das Verhalten von Celluloidwaren in der Wärme verschieden, je nachdem ob die Versuchstemperatur unterhalb oder oberhalb 90° bleibt. So lange die Wärmequelle, die mit den Celluloidwaren in Berührung kommt, unterhalb 90° bleibt, zeigt das Celluloid keine anderen wesentlichen chemischen Veränderungen, als die Entwickelung von geringen Mengen von Campherdämpfen; schon bei 65° beginnen Celluloidwaren plastisch zu werden; bei dauernder Einwirkung einer solchen Wärmequelle erweichen einzelne Stücke, kleben zusammen und verlieren dabei ihre Plastizität. Bei Temperaturen über 90° (Wasserbad) trat rasch (jedoch durchaus nicht explosionsartig) Selbstzersetzung ein, welche von einer Selbsterwärmung begleitet wurde. Das Thermometer, welches in der Celluloidmasse steckte, stieg allmählich um einige Grade über die Temperatur der Wärmequelle, und es entwichen rotbraune Stickoxyde. Einige Sekunden später fand eine stürmische Entwickelung eines Gasgemenges aus Campherdampf und Stickoxyden statt, das Thermometer stieg auf 170 bis 190°, und es blieb ein koksartiger Rückstand zurück, der die Umrisse der ursprünglichen Gegenstände aufwies. Die Schnelligkeit des Zerfalls ist von der Temperaturhöhe der Wärmequelle abhängig; so fand die erwähnte stürmische Gasentwickelung erst nach 85 bis 110 Minuten statt, wenn das Celluloid der Temperatur von 90° und schon nach 25 bis 40 Minuten, wenn es einer Wärmequelle von 100° ausgesetzt wurde. — Nach J. Bronn (Z. angew. 1905, 1976) ergaben weitere Versuche von Gervais: 1. Bei Berührung mit Wärmequellen von 100° (wie z. B. Dampfleitungen) tritt bei Celluloidwaren Selbstzersetzung ein. 2. Diese Selbstzersetzung ist mit einer starken Wärmeentwickelung verbunden, ohne jedoch daß eine Selbstentzündung stattfindet. 3. Die Wärmeentwickelung genügt jedoch, um das Verpackungspapier ins Glimmen zu bringen, und dann kann der geringste Luftzug den Feuerausbruch bewirken. 4. Celluloidwaren entzünden sich nur dann, wenn sie mit anderen brennenden Körpern in Berührung

kommen; aber auch in diesem Falle nur dann, wenn der brennende Körper viel Wärme entwickelt. Schwache Wärmequellen, z. B. glimmender Holzspan, rotglühender Metalldraht oder glühend gemachter Glasstab entzünden Celluloidwaren nicht.

Die Celluloidcollodiumwolle muß nach A. Voigt (Z. angew. 1905, 1800) mindestens ebenso entsäuert und stabilisiert werden wie Schießbaumwolle, da sie bei ihrer Weiterverarbeitung viel härtere Prozeduren durchzumachen hat, als die letztere. Die Collodiumwolle wird bei der Umarbeitung auf Celluloid stundenlang Temperaturen von 70 bis 80° ausgesetzt. Es ist nicht zu bezweifeln, daß nicht genügend entsäuerte Cellulose derartige Prozeduren schlecht verträgt, und die Haltbarkeit der daraus angefertigten Waren ist entsprechend gering. Es ist wohl nicht fraglich, daß die häufigen Brände und Zersetzungen von Celluloid auf diese Weise zu erklären sind. Dem kann in Zukunft nur vorgebeugt werden, wenn die Celluloidwarenfabrikanten bei Abnahme des Celluloids sich die Stabilität der Ware garantieren lassen.

Selbstentzündung von Celluloidwaren, besonders Selbstentzündung von Haarkämmen, Postpaketen u. dgl. werden von W. Normann und B. Schreiber (Chemzg. 1905, 128) mitgeteilt. — K. Voigt (das. S. 188) bezweifelt die Angaben.

Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse, die durch Trocknen hart und widerstandsfähig wird, von A. Geipel (D. R. P. Nr. 156 536), ist dadurch gekennzeichnet, daß der Bast des Affenbrotbaums (Adansonia L.) mit Alkali, zweckmäßig unter Erhitzen, behandelt wird, worauf die breiartige Masse vom Bast durch Waschen getrennt und in Filtern aufgefangen wird.

Verfahren zur Herstellung von Folien und Überzügen aus Kasein von F. Thomas (D. R. P. Nr. 163 818) besteht darin, daß man Kasein in verdünnter Säure löst und die Lösung nach Zusatz von Formaldehyd eintrocknet, oder die saure Kaseinlösung für sich eintrocknet und dann der Formaldehydwirkung aussetzt.

Gerberei, Leim.

Gallen bespricht C. Hartwich (Arch. Pharm. 1905, 584). Als Sorten der von Cynips tinctoria Hart. auf Quercus infectoria Oliv. erzeugten kleinasiatischen Gallen werden genannt: 1. Die aleppischen. 2. die Smyrnaer, 3. die mossulischen Gallen. Letztere werden ausführlich beschrieben; sie enthalten nur 36 Proz. Gerbstoff. — Knoppern von Cynips calycis Burgsdorff enthielten:

deutsche Knoppern .	Gerbstoff	30,07 Proz.,	wässeriges Extrakt	33,4 Proz.
ungarische „ .	„	22,21 „	„ „	37,0 „
istrische „ .	„	32,66 „	„ „	41,33 „

Die Distyliumgallen entstehen in großer Menge auf den Zweigen des Distylium racemosum Siebold et Zuccarini (Hamamelidaceae)

und zwar durch Deformation von Knospen und nicht auf den Blättern, wie Rein angibt. Man kann sehen, daß sie in der Achsel von Blättern und nicht aus diesen selbst, entstanden sind, da man unter der Galle die Narbe des abgefallenen Blattes erkennen kann.

Kubanische und argentinische Rinden, Hölzer u. dgl. welche in St. Louis ausgestellt waren, enthielten nach L. E. Levi und J. F. Sigel (Hide and Lealher 1905, März):

	Tannin-gehalt	Nicht-Tanninstoffe	Lösliches
Rinde von Jagua	4,44 Proz.	20,96 Proz.	25,40 Proz.
„ „ Carba	8,21	5,37	13,58
„ „ Peralijo	6,34	3,02	9,36
„ „ Mangle Colorado	24,08	6,13	30,21
„ „ Juearo	7,16	4,59	11,75
„ „ Arbol Jucan	9,13	3,16	12,29
„ „ Gamagua	6,25	1,92	8,17
Blätter von Mangle Colorado	5.19	9,04	14,23
„ „ Peralijo	10,72	19,38	30,10
„ „ Potoban	19,67	19,43	37,10
Maranon	6,01	3,06	9,07
Sabien	1,67	3.61	5,29

Aus der argentinischen Abteilung waren folgende Pflanzen bemerkenswert:

	Holz Proz. Tannin	Rinde Proz. Tannin	Frucht Proz. Tannin
Lithraea Gilliesii Gr.	3,66	16,79	—
Mimosa farinosa Gr.	3,86	—	—
Ruprechtia excelsa Gr.	1,38	1,60	—
Caesalpinia melanocarpa Gr.	8,09	—	14.78
Piptadenia cebil Gr.	—	15,00	—
Acacia cavenia H. A.	2,69	10,08	—
Condalia lineata A. G.	6,23	9,01	—
Tabebula Avellanedae Ltz.	1,46	3,22	—

Die Algarobilla (Caesalpinia brevifolia) lieferte nach M. Nierenstein (Ledermarkt 1905, 21 u. 197) einen wässerigen Auszug, welcher beim Stehen Ellagsäure abschied, ferner ein kristallinisches, bei der Kalischmelze Phloroglucin und Gallussäure lieferndes Produkt, Gallussäuremethylester und ein Tanninglykosid enthielt. Der Zucker des Glykosids erwies sich als Dextrose. Gallussäuremethylester liefert mit überschüssiger Kalkmilch ein tiefes Blau, welches beim Schütteln mit Luft unter Bildung eines farblosen Kalksalzes verschwindet. Hierdurch erklärt sich auch der bläuliche Schnitt der mit Algarobilla gegerbten Leder.

Sumach. S. R. Trotman (J. Chemical 23, 1137) empfiehlt für durch mäßiges Lüften getrocknete Sumach folgende Grenzwerte der mineralischen Bestandteile: Asche 6,5 Proz., Kieselsäure 0,75 Proz., Eisen 0,15 Proz. Die Gegenwart größerer Mengen von Stengeln der Sumach beeinflußt den Aschegehalt wenig, da der Aschegehalt der Stengel selbst nur 7 Proz. beträgt.

Die Malletrinde oder Malettorinde stammt nach W. Eitner (Gerber 1905, 1 u. 49) aus Australien und ist die von der Borke losgelöste Mittel- und Innenrinde einer Eucalyptusart, wahrscheinlich von Eucalyptus oleosa. Die normal trockene Rinde enthält im Mittel 38 Proz. eines leicht löslichen, hellzimtbraunen Gerbstoffes, der sich für verschiedene Gerbungen, besonders in Verbindung mit anderen Gerbmaterialien vorzüglich eignet und einen willkommenen Ersatz für das immer teurer werdende Quebrachoholz bildet. — Für einen Gerbversuch mit der Malletrinde für Treibriemenleder wurde Leder verwendet, welches einen Vachelederfarbengang durchgemacht hatte; dieses wurde mit Brühen aus Fichte, Quebracho und Eichenlohe angestellt, nebstdem mit gebrauchter Faßbrühe aus Kastanien- und Mimosaextrakt verstärkt war. Die Angerbung währte bei einer Stärke der obersten Farbe von 25° drei Wochen, wobei die Angerbung schon genügend weit vorgeschritten war. Das Leder wurde nun in einem Gemisch von 70 Fichtenrinde und 30 Malletrinde versetzt und mit einer 25grädigen Brühe abgetränkt. Es wurden 2 solcher Sätze von je 5 Wochen gegeben, wonach das Leder ganz egal durchgegerbt und die für Riemenleder nötige Gare und Stand hatte. Die Farbe des Leders ist der jetzt an Riemen vielbegehrte helle orange Ton. — Bei dem in neuerer Zeit immer mehr in Aufnahme kommenden Versenksystem wird Malletrinde in Mischung mit andern schweren Gerbstoffen wie Valonea und Myrobalanen, die hierfür geeigneten schweren Brühen liefern, welche bisher nur durch die Zugabe von eingedickten Extrakten erhältlich waren. Aber auch eine Mischung von etwa 40 Malletmehl, 40 Valonea und 20 Myrobalanen wird ein sehr gutes Versetzmaterial für die Terzengerber abgeben, durch welches, wenn in bisheriger Weise wie das jetzige Versetzungsmaterial angewendet, ein Leder von vacheartigem Aussehen und Farbe, auf welches der Konsum immer mehr zusteuert, erhalten werden wird. In diesen Mischungen besorgt die Malletrinde die Durchgerbung, Valonea und Myrobalanen aber das Gewichtmachen.

Die Malletrinde untersuchte eingehend J. Paessler (D. Gerberzg. 1905, Sonderabdr.). Die Malletrinde ist die Rinde der im südlichen Westaustralien ziemlich weit verbreiteten und zum Teil mit anderen Eucalyptus-Arten große Bestände bildenden Baumart Eucalyptus occidentalis Endl. Sie kommt namentlich im südöstlichen Teile des besiedelten Westaustraliens vor, etwa zwischen 30 und 35° südlicher Breite. Östlich von der Eisenbahnlinie Northam-Albany trifft man ihn allenthalben vereinzelt, bis hinein in die Coolgardie- und Dundas-Goldfelder. In Westaustralien heißt dieser Baum wegen der schirmförmigen Gestalt seiner Krone „flat topped Yate“ (Yate ist ein von den Eingeborenen überkommener Name); er erreicht im Durchschnitt eine Höhe von 20 bis 25 m. Die Borke fällt auf durch die eigentümlich rauhe Oberfläche und die schwärzliche Färbung; dieselbe ist bei der Rinde des Handels entfernt. Die durchschnittliche proz. Zusammensetzung der Rinde ist etwa folgende:

Gerbende Substanzen . .	42,0	(Schwankungen 35 bis 52 Proz.)
Nichtgerbstoffe	7,0	(Schwankungen 5 bis 10 Proz.)
Unlösliches	36,5	
Wasser	14,5	

Bei mehreren Malletrinden ergab sich ein Gesamt-Gerbstoffgehalt von 42 bis 43 Proz. und ein Gehalt von 37 bis 41 Proz. an kaltlöslichem Gerbstoff; der letztere macht also etwa 90 bis 95 Proz. des Gesamt-Gerbstoffes aus. Der Gehalt an kaltlöslichem Gerbstoff beträgt bei Eichen- und Fichtenrinde etwa 70 bis 80 Proz., bei Quebrachoholz nur 50 bis 60 Proz. des Gesamt-Gerbstoffes. Die Löslichkeit des Gerbstoffes ist eine sehr günstige und übertrifft fast alle übrigen, mit Ausnahme der Mangrovenrinde, die in dieser Beziehung ungefähr auf der gleichen Stufe wie Malletrinde steht. — Bei verschiedenen Temperaturen ausgelaugt ergab sich:

Auslaugetemperatur	20° Proz.	40° Proz.	60° Proz.	80° Proz.	100° Proz.
Gerbende Substanz . .	39,0	40,6	42,7	42,3	43,7
Nichtgerbstoffe	9,3	9,3	8,9	7,3	7,7
Unlösliches	37,2	35,6	33,9	35,9	34,1
Wasser	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5

Bei den in der Versuchsanstalt ausgeführten Versuchen wurde von der gleichen Malletrinde ein Teil unter gewöhnlichem Druck bei 100° extrahiert, ein anderer wurde mit Wasser zunächst 2 Stunden lang im geschlossenen Apparat bei 2 Atm. Druck (entspr. einer Temperatur von 120,5°) behandelt und dann vollständig extrahiert; eine weitere Menge wurde bei 4 Atm. Druck (entspr. einer Temperatur von 144°) und der letzte bei 6 Atm. Druck (entspr. einer Temperatur von 159°) in entsprechender Weise behandelt und extrahiert. Die so erhaltenen Lösungen wurden analysiert und die Ergebnisse auf die angewandte Malletrinde umgerechnet:

	1 Atm. 100° Proz.	2 Atm. 120,5° Proz.	4 Atm. 144° Proz.	6 Atm. 159° Proz.
Gerbende Substanz . . .	43,7	43,5	37,7	20,8
Nichtgerbstoffe	7,5	10,5	14,8	18,3
Unlösliches	34,1	31,5	33,0	46,6
Wasser	14,5	14,5	14,5	14,5

Bei höheren Drucken finden also ganz beträchtliche Gerbstoffzersetzungen statt. Die Menge der löslichen Nichtgerbstoffe wird hierbei erhöht. Abgesehen hiervon ist von der Extraktion unter höherem Druck abzuraten, weil die Farbe der Brühen und der damit hergestellten Leder wesentlich verschlechtert wird. — Soll die Malletrinde als Gerbmaterial Verwendung finden, so muß dies unter Berücksichtigung ihrer Eigenschaften und der dem Gerbprozesse zu grunde liegenden Gesetze erfolgen. Bei der Verwendung ist in erster Linie auf den hohen Gerbstoffgehalt und die Leichtlöslichkeit des Malletgerbstoffes Rücksicht zu nehmen. Erfolgt nach dieser Richtung hin keine sachgemäße Anwendung, so

müssen Mißerfolge eintreten. Soll der Gerbstoff in den Farben verwendet werden, so muß der Zusatz in Gestalt der zerkleinerten Rinde vorsichtig und in nicht zu großen Mengen auf einmal erfolgen; noch besser ist es, hierfür die Rinde gemeinsam mit anderen Gerbmaterialien zu extrahieren und die so hergestellte Brühe zur Stellung des Farbenganges, dessen einzelne Farben in der Brühenstärke regelmäßig steigen sollen, zu verwenden. Soll der Malletgerbstoff in den Versenken und Sätzen benutzt werden, so muß die zerkleinerte Rinde mit dem übrigen Streumaterial sehr sorgfältig durchmischt werden und darf hierbei den übrigen Gerbmaterialien gegenüber nicht zu stark vorwiegen, oder es dient die aus Malletrinde erzeugte Brühe zum Verstärken der Abtränkbrühen. Bei beiden Verwendungsweisen ist darauf zu achten, daß die Leder in genügend gegerbtem Zustande in die Versenke bez. Sätze gelangen. Wird die Malletrinde extrahiert, so ist es zweckmäßig, dieselbe fein zu mahlen und mit solchen Gerbmaterialien zu mischen, die im zerkleinerten Zustande nicht pulverig sind, z. B. Fichtenlohe, Eichenlohe, Quebrachoholz, Mimosenrinde. — Auf Grund aller bisher bei den Untersuchungen und Gerbeversuchen mit Malletrinde erhaltenen Ergebnissen ist zu schließen, daß man es hierbei mit einem sehr beachtenswerten Gerbmaterial zu tun hat, das sich sicher einen dauernden Platz in der Lederindustrie erobern wird, wenn es andauernd in genügender Menge beschafft werden kann.

Kamatchilrinde von Saipan, einer Insel der zu dem deutschen Südsee-Schutzgebiete gehörenden Gruppe der Marianen, die zwischen dem 12. bis 20.° nördlicher Breite und 145. bis 146.° östlicher Länge von Greenwich liegen. Sie stammt von Pitheoolobium dulce, ein zu den Leguminosen, Abteilung der Mimoseen, gehöriger, ursprünglich aus Mexiko stammender Baum, der namentlich in Vorderindien viel als Heckenpflanze benutzt wird. Nach Untersuchung von J. Paessler (D. Gerberzg. 1905, Sonderabdr.) ergab sich

	Rinde von älteren Stämmen	Rinde von jüngeren Stämmen bez. von Ästen
Gerbende Substanz	27,7 Proz.	27,4 Proz.
Nichtgerbstoff	4,3	5,8
Unlösliches	55,0	53,8
Wasser	13,0	13,0

Gerbeversuche ergaben, daß man es hierbei mit einem sehr beachtenswerten Gerbmaterial zu tun hat, das sich gewiß eine sichere Stellung in der Lederindustrie erobern würde, wenn es andauernd und in genügender Menge und für einen mäßigen Preis beschafft werden könnte. Die andauernde Lieferung sehr großer Mengen von den im deutschen Südsee-Schutzgebiete gelegenen Marianen erscheint in Anbetracht der verhältnismäßig geringen Fläche dieses Gebietes zunächst fraglich. Es würde zu erwägen sein, ob es nicht zweckmäßig sein würde, den Baum, der die Kamatchilrinde liefert, in anderen Teilen des Südsee-Schutzgebietes oder auch in afrikanischen Kolonien Deutschlands in Plantagen anzubauen,

um auf diese Weise der deutschen Lederindustrie ein gerbstoffreiches Material zu liefern, während jetzt die hochprozentigen Gerbmaterialien immer aus dem Auslande bezogen werden müssen.

Barbatimaorinde aus Brasilien untersuchte J. Paessler (D. Gerberzg. 1905, Sonderabdr.).

		leichtlöslich
Gerbende Substanz	27,0 Proz.	21,3 Proz.
Lösliche Nichtgerbstoffe	4,0	3,6
Unlösliche Stoffe	54,5	—
Wasser	14,5	—
	100,0	
Traubenzuckerartige Stoffe	0,6	—
Rohrzuckerartige Stoffe	0,5	—

Vergleichende Gerbeversuche ergaben:

	Vacheleder:		
	mit Zuhilfenahme von Barbatimaorinde gegerbt Proz.	reine Eichengerbung Proz.	Gerbung mit Eichenlohe und gerbstoffreichen Materialien Proz.
Wasser	18,0	18,0	18,0
Mineralstoffe	0,9	0,7	1,2
Fett (mit Schwefelkohlenstoff extrahiert)	0,6	0,7	1,0
Organ. Auswaschverlust { Gerbstoff	4,9	3,4	5,3
Organ. Auswaschverlust { Nichtgerbstoff	2,2	2,6	3,3
Ledersubstanz { Gerbstoff	32,2	30,2	30,9
Ledersubstanz { Hautsubstanz	41,2	44,4	40,3
	100,0	100,0	100,0
Spez. Gewicht	1,042	—	—
Auswaschbare Stoffe	7,1	6,0	8,6
Gesamt-Gerbstoff	35,8	33,6	36,2
Rendementszahl (R)	242,7	225,0	247,9
Durchgerbungszahl (D)	78,0	67,8	76,6
100 T. Blöße geben Leder	63,1	58,5	64,5
100 T. grüne Rohhaut geben Leder	50,5	46,8	51,6

Lentisk, die gemahlenen Blätter von Pistacia lentiscus, welcher Baum in Sicilien und Nordafrika wächst und dessen Blätter bisher für die Verfälschung des echten Sumachpulvers benutzt wurden, entfaltet nach W. Eitner (Gerber 1905, 63) im Mittel 13 Proz. Gerbstoff, worin er nicht einmal jenen der geringeren Sorten von türkischem Sumach gleichkommt; er wird sich von ihm aber dadurch für die Anwendung unterscheiden, daß er fein vermahlen ist, während letzterer für den Gebrauch noch weiter verkleinert werden muß. Da die reinen Lentiscablätter im Mittel 15 Proz. Gerbstoff enthalten, der Lentisk des Handels

aber nur 13 Proz., so ist derselbe entweder aus sehr schlechten Blättern hergestellt oder aber selbst wieder mit anderen Blättern verunreinigt.

Die Konstitution der Gerbstoffe untersuchte M. Nierenstein (Ledermarkt, Coll. 1904, 397; 1905, 69), — E. Stiasny (Gerber 1905, 186 u. 232) die Einwirkung von Formaldehyd auf Gerbstoffe.

Gerbstoffforschung. Auf die ausführliche Arbeit von H. Thoms (Ber. pharm. Ges. 1905, Heft 8) muß verwiesen werden.

Herstellung von kaltlöslichen Quebrachoextrakten. Nach Lepetit, Dollfus & Gansser (D. R. P. Nr. 167 095) wurde die Beobachtung gemacht, daß vollkommen kaltlösliche Quebrachoextrakte, die nach dem Verfahren des Hauptpatentes (91 603) hergestellt sind, unter sich bisweilen ein abweichendes Verhalten zeigen, sowohl die mit Bisulfat als die mit neutralem Sulfit hergestellten. Einige der kaltlöslichen Quebrachoextrakte geben auf Zusatz von Säuren oder von Bisulfit Niederschläge von schwerlöslichem Gerbstoff, andere Quebrachoextrakte bleiben dagegen auch bei Zusatz von Säuren oder von Bisulfit völlig klar. Die letzteren Quebrachoextrakte, welche also aus leichter löslich gewordenen Gerbstoffen bestehen, werden direkt durch 6 bis 8stündiges Erhitzen von gewöhnlichem Quebrachoextrakt mit Bisulfit auf Temperaturen über 100°, vorteilhaft auf etwa 130 bis 140°, erhalten und können als höher sulfonierte Produkte angesehen werden, welche für gerbereitechnische Zwecke von besonderer Bedeutung sind. Es wurde nun festgestellt, daß man die gleichen hochsulfonierten Verbindungen erhält, wenn man die klarlöslichen, schwach alkalischen Produkte, welche durch Erhitzen von schwerlöslichem, harzigem Quebrachoextrakt und neutralem Natriumsulfit auf 85 bis 90° entstehen, längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt und dann ansäuert. Die Produkte zeigen dann die Eigenschaften derjenigen Quebrachoextrakte, welche vermittels Bisulfit beim Erhitzen auf Temperaturen von 100° an, vorteilhaft bei 120 bis 140°, entstehen, d. h. sie besitzen saure Reaktion, zeigen Klarlöslichkeit und behalten dieselbe auch beim Versetzen mit Säuren, geben also bei Zusatz von schwachen Säuren zu den Lösungen keine Niederschläge. Weiter besitzen sie die Eigenschaft, mit Tonerde gebeizte Baumwolle rein gelb zu färben. — Es werden z. B. 100 k schwerlösliches Quebrachoextrakt von 25° Bé. unter Umrühren mit 15 bis 20 k kristallisierten Natriumsulfits und 20 bis 29 *l* Wasser so lange auf 85 bis 90° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe, in kaltem Wasser gelöst, keinen Niederschlag auf Zusatz von Natriumbisulfit zeigt. Je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials wird dieser Punkt nach 3 bis 5 Stunden erreicht. Man fügt nun 4 bis 5 *l* Essigsäure oder 8 bis 10 k stark gesättigtes Natriumbisulfit von 38° Bé. hinzu und läßt nun erkalten. Das mit 15 Proz. Sulfit und Essigsäure angesäuerte, so entstehende Produkt enthält 2,2 bis 2,5 Proz. gebundenen Schwefel (als SO_2 ausgedrückt), dasjenige mit der äquivalenten Menge Bisulfit dargestellte Produkt enthält 2,5 bis 2,8 Proz. gebundenen

Schwefel (als SO_2 ausgedrückt). Die übrigen Eigenschaften beider Extrakte stimmen völlig überein.

Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen von L. Ziegel (D. R. P. Nr. 165238) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in üblicher Weise vorbereiteten Häute und Felle mit einer Lösung von Aluminiumphosphat in schwefelsäurehaltigem Wasser und einem Alkalichlorid behandelt und schließlich der Wirkung eines Seifenbades ausgesetzt werden. Zur Ausführung des Verfahrens werden beispielsweise 60 g fein zerriebenes Aluminiumphosphat in 90 cc Wasser unter Zusatz von 11 cc Schwefelsäure gelöst; diese Lösung stellt nach öfterem Umschütteln und längerem Stehen eine klare sirupöse Flüssigkeit dar. Nachdem die Lösung noch mit 30 cc einer 20proz. Chlorkaliumlösung versetzt worden ist, wird in diese jetzt ziemlich dünnflüssige Lösung ein vorher in bekannter Weise enthaartes und gebeiztes Stück Blöße gelegt. Die Gare der Blöße wird je nach Stärke in einem Zeitraum von vier oder mehr Stunden erreicht; das so erhaltene Leder wird nun in noch halbfeuchtem Zustande auf der Fleischseite mit einer Seifenlösung wiederholt getränkt. Die Seife wird gewonnen durch zweistündiges Kochen von 60 g Olivenöl mit 15 g Kaliumhydrat in 200 cc Wasser. Der nach dem Eindampfen verbleibende Seifenleim wird zum Gebrauch der 6 bis 8fachen Menge warmen Wassers vermischt. Damit die Seifenlösung auch in die inneren Teile der Haut eindringen kann und die im Leder verbliebene Schwefelsäure möglichst neutralisiert wird, wird das mit der Seifenlösung getränkte Leder kräftig gewalkt. Hierbei entsteht außer Kaliumsulfat freie Fettsäure, die der Lederfaser die erforderliche Geschmeidigkeit verleiht, ohne daß es noch einer besonderen mechanischen Nachbehandlung (Stollen) bedarf, um ein weiches, volles und zügiges Leder zu ergeben.

Schnellgerbverfahren zum Gerben von Häuten und Fellen mittels Farbstoffen von P. D. Zacharias (D. R. P. Nr. 160236) ist dadurch gekennzeichnet, daß durch die Einlagerung von Farbstoffen in und zwischen den Hautfasern die Gerbung und gleichzeitige Färbung sich vollzieht, wobei Anilinfarbstoffe (die ganze Reihe derselben, ausgenommen Pikrinsäure) und außerdem solche Farbstoffe und Farblacke, welche aus ihren colloidalen Lösungen gefällt oder erst auf der Haut gebildet werden, Verwendung finden. — Die wie gewöhnlich enthaarten und reingemachten Häute und Felle erfahren zuerst eine Vorbehandlung mit Kochsalz oder mit Kochsalz und etwas Schwefelsäure (Pickelbrühe), wie dies beim Chromgerben üblich ist. Auf 100 k nasse, abgepreßte Haut kommen durchschnittlich 4 hl Wasser, 4 hk Salz und 4 k Schwefelsäure. Die Blößen werden damit im Gerbfaß oder in dem Haspel, je nachdem, während wenigstens 2 bis 4 Stunden behandelt. Dann werden sie herausgenommen, abgepreßt und ins Gerbbad im Walkfaß oder Haspel gebracht. Dieses enthält eine geeignete Farblösung, im allgemeinen 4 hl auf 1 hk nasse, abgepreßte Haut (oder mehr oder weniger, je nach besonderen Umständen und der Natur der zu behandeln-

den Häute), welche den als Gerbmittel dienenden Farbstoff in einer Konzentration enthält, die seiner Natur und der Qualität des zu erzielenden Leders entspricht. Gewöhnlich wird 0,2 bis 3 Proz. Farbstoff auf nasse Haut berechnet. Der Lösung können solche Zusätze hinzugetan werden, welche der Absorption des Farbstoffes oder der Abscheidung der Farbe dienlich sein können, wie Säuren, Basen, Salze der Alkalien oder der alkalischen Erden. Die Farblösung wird dem Bade allmählich in $2^1/_2$ bis 3 Stunden zugegeben, und die Gerbung dauert 4 bis 24 Stunden oder noch etwas länger, je nach der Natur des Farbstoffes, der zu fixierenden Menge und seiner Diffusionsgeschwindigkeit. Vorbehandlung sowie die eigentliche Gerbung können kalt ausgeführt werden; indessen empfiehlt sich eine Erwärmung bis 30° oder höher, wenn zulässig, um den Vorgang zu beschleunigen. — Nachdem die Haut vollständig durchgefärbt ist, wird sie noch einige Zeit im Bad gelassen und von Zeit zu Zeit bewegt, bis sie gar ist, dann herausgenommen, tüchtig gewaschen, weiter behandelt und zugerichtet, wie dies bei Chromleder üblich ist. Die dazu nötige Zeit kann sehr verschieden sein, je nach der Natur der Haut und des Farbstoffes, der zu fixierenden Menge desselben, der Temperatur und der Qualität des zu erzielenden Leders. Vor dem vollkommenen Waschen kann, wenn nötig, ein Fixationsbad verwendet werden; sind Säuren zugesetzt worden, so empfiehlt sich ein Neutralisationsbad. Nach dem Neutralisations- oder Fixationsbade wird das erzeugte Leder in üblicher Weise gründlich gewaschen, dann mit Fettemulsion oder Türkischrotölemulsion eingefettet, hierauf getrocknet, weiter behandelt und zugerichtet wie üblich. Die Vorbehandlung der Häute ist zwar empfehlenswert, doch nicht immer notwendig.

Chromgerbverfahren. Nach E. Maertens (D. R. P. Nr. 164 243) bringt das Zweibadverfahren bei der Chromgerbung, welches sich für bestimmte Zwecke besser eignet als das Einbadverfahren, oftmals den Übelstand mit sich, daß die Reduktion im zweiten Bade nicht glatt verläuft. Es hat sich herausgestellt, daß diese Reduktion sich viel leichter vollzieht, wenn man dem ersten Bade etwas Natriumnitritlösung zusetzt. Es zeigt sich stets, daß die Häute dann schon im ersten Bade anders aussehen, daß man dann für das zweite Bad eine viel kürzere Zeit braucht, um eine vollständige Reduktion herbeizuführen, daß ferner die Leder nicht so zusammenschrumpfen, wie es sonst häufig beobachtet werden kann. Auch bei dem Einbadverfahren haben sich bei Anwendung von Natriumnitritlösung Vorteile in der Art gezeigt, daß das Leder sich schlanker anfühlte und ebenfalls weniger zusammengeschrumpft war. — Eine nicht minder wichtige Rolle spielt gerade bei dem Chromgerbverfahren das Entfernen der nach Beendigung des Prozesses gewöhnlich noch in den Ledern zurückbleibenden Säure. Vielfach wird hierfür aufgeschlämmtes Calciumcarbonat verwendet, welches jedoch die Säure im wesentlichen nur von den oberen Teilen der Leder nimmt, weil es als feste Substanz nicht in das Innere eindringen kann. Boraxlösung leistet allerdings in dem gleichen Falle gute Dienste. Versuche haben jedoch

ergeben, daß Natriumnitritlösung das Entsäuern beträchtlich rascher vollzieht und keinerlei Nachteile für das fertige Leder im Gefolge hat. Z. B. Zweibadverfahren: 1 Proz. vom Gewicht der für den Gerbprozeß vorbereiteten Häute an Natriumnitrit wird in wenig Wasser gelöst, dem ersten Bade zugesetzt und der Prozeß im übrigen wie gewöhnlich durchgeführt. — Einbadverfahren: Auf eine Haut für leichte Leder nimmt man beim Einbadverfahren 100 g Natriumnitrit, welches man in etwa 400 cc Wasser aufgelöst hat. Von dieser Lösung setzt man dem Gerbbade nach jeder Stunde etwa 100 g zu und beläßt die Häute nach der letzten Zugabe noch mindestens eine Stunde im Bade. Die weitere Behandlung der Häute ist die gewöhnliche. — Die fertig gegerbten Leder werden in einer 1proz. Lösung von Natriumnitrit gewaschen und darauf mit reinem Wasser nachgespült.

Verfahren zur Herstellung von Glacéleder aus der äußeren Wandung des Blinddarmes des Rindes von M. Trenckmann (D. R. P. Nr. 156 830) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehr event. schwach gegerbte Häutchen nach ihrer Behandlung in der Nahrung noch feucht aufeinandergelegt und in aufgespanntem Zustande getrocknet werden, worauf sie in bekannter Weise mittels Benzin o. dgl. unter gleichzeitiger Reibung und Knetung entfettet werden.

Verfahren zur Herstellung von pergamentartiger Haut aus Darmoberhaut, insbesondere derjenigen des Blinddarms, der Zephyrlederfabrik vorm. Trenckmann & Cp. (D. R. P. Nr. 163 188), ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise entfetteten und in einem Seifenbade aufgeweichten Häutchen mit einer kräftigen Sodalösung behandelt werden, worauf sie, wie üblich, auf Rahmen gespannt, in heißer Luft rasch getrocknet werden. — Die Darmoberhaut, insbesondere die des Blinddarms, die im getrockneten Zustande als Goldschlägerhaut bekannt ist, wird zunächst mechanisch und mit Potasche entfettet; hierauf kommt sie in eine Seifenlösung, in der sie aufgeweicht wird. Nach dieser Aufweichung wird sie etwa eine halbe Stunde lang in eine Sodalösung gebracht, die aus 10 *l* Wasser und 1 k Soda hergestellt ist. Hierauf wird sie in bekannter Weise auf Rahmen gut gespannt und rasch bei etwa 30 bis 50° getrocknet. Es ist wichtig, daß das Trocknen möglichst rasch vor sich geht, da nur in diesem Falle das erstrebte weiße Endprodukt erhalten wird. Nach der Trocknung kann die Haut noch auf beiden Seiten geglättet werden.

Äschern. M. Payne (Ledermarkt, Coll. 1905, 181) stellt folgende Gesichtspunkte auf: 1. Die Hautsubstanz erleidet eine innere molekulare Veränderung, welche wenigstens eine doppelte ist, indem Kohlenstoffdioxyd abgespalten wird und gleichzeitig Hydrolyse stattfindet. 2. Der gebundene Kalk kann durch Waschen nicht vollständig entfernt werden, aber durch geeignete Säuren, wie Essigsäure oder Milchsäure, in die entsprechenden Kalksalze übergeführt und in dieser Form ausgewaschen werden. 3. Die Bildung von Kalksalzen ist abhängig von den Bestandteilen, hauptsächlich den natürlichen Salzen der Haut. Hierher gehört

auch die überaus wichtige lösliche Verbindung von Calciumhydrat mit der Hautsubstanz. 4. Enthaarende Wirkung, welche durch ein Enzym hervorgerufen wird und an und für sich oder in Verbindung mit Calciumhydrosulfid das Haarlassen bewirkt. 5. Verflüssigende Wirkung, welche die Hautsubstanz erweicht, die Haarzellen löst und die Fettzellen freilegt, so daß sie mit dem Messer oder der Maschine entfernt werden können. 6. Beim Äschern wird das Unterhautbindegewebe mehr angegriffen als die Haut selbst, so daß sich das Fleisch leicht ablösen läßt. Die Narben, sowie die hyaline Schicht sind gegen zu starken Äscherns sehr empfindlich. 7. Die entstehende Kalkseife emulgiert sich mit dem Kalkwasser, wird aber zum Teil von der Hautsubstanz gebunden und zurückgehalten und bildet oft die natürliche Nahrung des fertigen Leders. 8. Absorption von Kalk durch Haut. Direkt aus dem Äscher kommende Häute enthielten im Durchschnitt 3,347 Proz. Kalksalze berechnet als $Ca(OH)_2$ vom Trockengewicht der Haut (bei 100°).

Schwefelnatriumäscher. Nach W. Eitner (Gerber 1905, 349) werden für eine sehr rasche Enthaarung für je 1 k Grünhaut 10 g, also für jede Haut von z. B. 40 k Grüngewicht 400 g Schwefelnatrium verwendet. Die weitere Zusammenstellung des Schwödebreies wird aus der Menge des Schwefelnatriums berechnet, und zwar wird zunächst das letztere in seiner fünffachen Menge, also je 1 k Schwefelnatrium in 5 *l* heißem Wasser aufgelöst. Dann werden für jeden Teil des verwendeten Schwefelnatriums 3 T. gebrannter Kalk zugewogen (also für je 1 k Schwefelnatrium 3 k Kalk) und mit einer fünffachen Menge Wasser (also 3 k Kalk mit 15 *l* Wasser) abgelöscht und verdünnt. Zu dem gelöschten Kalk wird die Schwefelnatriumlösung zugesetzt. Bei Einhaltung der angegebenen Mengen von Kalk, Schwefelnatrium und Wasser erhält man einen Brei von richtiger Konsistenz für das Auftragen und in der für das Anschwöden jenes Hauptquantums, auf welches die Masse berechnet wurde, ausreichender Menge. Die mit einem so zusammengestellten Schwödebrei bestrichenen Häute können längstens nach 4 Stunden enthaart werden, wobei die Haare in einen Brei verwandelt sind. Um noch rascher die Haare von den Häuten entfernen zu können, wird hier und da z. B. in den Fabriken, welche das sog. norddeutsche Sohlleder erzeugen, dem Schwödebrei noch Arsenik zugesetzt. Letzteres wird entweder direkt dem Schwödebrei zugeführt, oder was besser ist, es wird der rote gemahlene Arsenik in die heiße Lösung des Schwefelnatriums eingetragen, in welcher er sich zum größeren Teil auflöst und wird dann erst die Mischung mit Kalk vorgenommen. Eine derartige Schwöde ätzt die Haare sehr rasch ab, so daß der Prozeß auf das Minimum an Dauer gestellt erscheint. Wenn man die Wirkung der Schwöde auf längere Zeit, d. h. auf 15 bis 20 Stunden ausgedehnt haben will, dann wird bedeutend an Schwefelnatrium abgebrochen. Man rechnet nun nur 3 bis 4 g für jedes Kilo Grünhaut, behält aber die oben angegebenen Mengen an Kalk und Wasser bei, so daß jetzt für je 1 k Schwefelnatrium 10 k Kalk und 60 *l* Wasser für das Lösen des Schwefelnatriums und

für das Löschen und Verdünnen des Kalkes entfallen. — Für die Wirkung der Schwöde ist in beiden Fällen die Kalkmenge viel zu hoch, es wirkt dabei der größte Teil des verwendeten Kalkes nur als Verdickungsmittel des Schwödebreies, welcher durch anderes Verdickungsmittel ersetzt werden könnte; da aber Kalk eines der billigsten Mittel ist, so verwendet man ihn; schädlich auf die Haut wirkt der Kalküberschuß hier gar nicht, daher er um so geeigneter ist. — Es werden noch verschiedene Abarten besprochen.

Schwellwirkung verschiedener Säuren. Nach J. Paessler und W. Appelius (D. Gerberzg. 1905, 48) nahmen aus Säuren verschiedener Konzentration 100 T. Blöße folgende Mengen auf:

Konzentration	0,1 Proz.	0,2 Proz.	0,4 Proz.	0,6 Proz.
Milchsäure	0,79 „	0,84 „	1,27 „	1,34 „
Ameisensäure	0.72 „	0,85 „	2,25 „	3,77 „
Oxalsäure	0,93 „	1,74 „	2,53 „	3,25 „
Kleesalz	0,93 „	1,67 „	2,93 „	4,58 „

Die Bestimmung der Gewichts- und Stärkezunahme bei geschwellten Blößestücken gibt kein Maß für den Grad der Schwellung. Zur Erzielung eines gewissen Schwelleffekts lassen sich Ameisensäure und Kleesalz ebenso gut verwenden wie die Milchsäure.

Das Gerben mittels hydrodynamischen Druckes hält E. Nihoul (Chemzg. 1905, 219) für ausführbar.

Hautverlust in Angerbfarben. Nach R. A. Earp (Ledermarkt, Coll. 1905, 253) können in den Angerbfarben, welche nur schwache Gerbstoffbrühen enthalten, infolge der sehr empfindlichen Beschaffenheit der aus den Äschern kommenden Haut beträchtliche Mengen Hautsubstanz in Lösung gehen, wenn nicht ein gewisser Gehalt der Lösung an freiem Gerbstoff die Haut vor der Wirkung der hautlösenden Fermente schützt. Durch Vermischen weniger cc der Angerbfarbe mit einer salzhaltigen 2proz. Gelatinelösung kann man sich von dem richtigen Zustand der Farbe überzeugen, da in diesem Falle eine Gerbstoffleimfällung entstehen muß.

Lederbildung bespricht Ch. Heinzerling (M. Gewerbfl. 1904, 299). Er unterscheidet: 1. Gerbung mit Kochsalz und Säuren: Zwischensubstanz und Inhalt der Epidermiszellen koagulieren; ob eine Verbindung mit den ausgeschiedenen Stoffen eintritt, ist nicht zu ermitteln, da die Haut nicht gewaschen werden kann, ohne die Gare zu verlieren. — 2. Bei der Chromgerbung tritt eine chemische Verbindung ein, und dabei wird eine vollständige Gerinnung der Zwischensubstanz, des Inhalts der Epidermiszellen und der übrigen Hautelemente erreicht. Ganz analog der Färbung bei der Wollfaser erleidet das amphotere Hautgewebe eine Art Lackbildung, die ohne Veränderung der histologischen Form erfolgt. Das fertige Leder ist undurchsichtig und selbst längeres Kochen mit Wasser vermag die Gare nicht zu beeinträchtigen. — 3. Die vegetabilischen Gerbstoffe bewirken eine vollständige Gerinnung und gleichzeitige chemische Verbindung. Außerdem lagert sich noch ein Überschuß von

Gerbsäure in den zwischen den Gewebsfasern vorhandenen Lücken ab, letzterer Teil ist mit kaltem Wasser auslaugbar, ersterer überhaupt nicht. Das gebildete Leder ist undurchsichtig, und wird durch längeres Kochen in eine harte Masse verwandelt. — 4. Bei der Sämischgerberei wird sowohl durch den in der Haut vorhandenen Kalk, als durch gleichzeitig vorhandene Fermente zunächst eine Spaltung des Trans in Fettsäure und Glycerin bewirkt, letzteres unterliegt einer weiteren Zersetzung in Akrolein, das sich analog dem Formaldehyd verhält. — 5. Dadurch, daß man die Haut nacheinander der Wirkung von Formaldehyd und Sodalösung aussetzt, wird ein Gerinnungsprozeß der Eiweißstoffe bewirkt, der sich mit der Ausfällung von Albuminlösungen durch die kombinierte Wirkung von Essigsäure und konz. Kochsalzlösung vergleichen läßt. Das fertige Leder ist dem sämischgaren sehr ähnlich und schwach durchscheinend.

Schnellgerbverfahren für Sohlleder bespricht A. Claflin (J. Chemical 1905, 387); er empfiehlt die allgemeine Anwendung derselben.

Die Herstellung von Schafleder mit sämischartiger Rückseite beschreibt K. Bum (Gerber 1905, 50).

Die Herstellung von Gewichtsleder beschreibt ausführlich W. Eitner (Gerber 1905, 291 u. 335), — desgleichen die Gerbung von Treibriemenleder im Faß (das. S. 93).

Der Pickel, welcher besonders bei der Chromgerbung angewendet wird, besteht nach W. Eitner (Gerber 1905, 125) aus einer Lösung von Kochsalz mit Schwefelsäure. Für das Anstellen des Pickels ist Schwefelsäure am zweckmäßigsten, weil sich mit ihr die Gestehung desselben am billigsten stellt und deren Wirkung von keinen andern Säuren übertroffen wird, weiteres auch von andern Säuren, andere bessere Wirkung als solche, die Schwefelsäure übt, nicht erhalten werden. Mit steigendem Säuregehalt des Pickels bis zu einer gewissen Grenze wächst die weichmachende Wirkung des Pickels, welche Grenze übrigens nicht bei allen Hautsorten die gleiche ist, so daß dieselbe bei einer Sorte höher, bei der andern tiefer liegen kann. Als Grenzwerte können für weichnaturiges Hautmaterial oder für Leder, welches nicht sehr weich werden und mehr weniger Stand haben soll, das Verhältnis von Salz zu Schwefelsäure 10:1 gelten. Für hartnaturiges Hautmaterial, aus welchem sehr weiche Leder hergestellt werden wollen, wäre das Verhältnis 10 Salz: 2 Schwefelsäure.

Färben von Chromleder. Nach C. Lamb (J. Dyers 20, 268) werden die Häute nach dem Gerben neutralisiert, gewaschen, ausgereckt und dann vorläufig gefettet mit einer Emulsion aus 4 k Glykose, 2,5 k Algin oder Natriumalginat, 1,5 k Ricinusöl oder Neatsfootöl, 30 *l* Wasser und 4 bis 5 Eigelb für 100 k Leder. Die Häute werden hiermit 1 Std. in einer langsam umlaufenden Trommel bei 75° behandelt, über den Bock gehängt, 24 Std. liegen gelassen und dann in einem kühlen Trockenhause langsam getrocknet. Zum Färben werden sie mit wenig Wasser bei 75°

in der Trommel so weit angefeuchtet, daß sie gefalzt werden können, darauf über den Bock gehängt, damit die Feuchtigkeit sich gleichmäßig verteilt, alsdann gefalzt, zweimal in heißem Wasser gewaschen.

Das Färben von Leder bespricht Sedlazek (Färbz. 1905, 17). Schwefelfarben werden unter Zusatz von Glukose u. dgl. verwendet (vgl. S. 437). Echte ledergelbe Farben erhält man, wenn man das Leder in lohgarem Zustand, d. h. mit hohem Tanningehalt, der Einwirkung wasserlöslicher Titansalze unterwirft. Die so erzielte Färbung kann durch chromsaure Salze oder Kupfersalze abgetönt werden.

Titansalze in der Lederfärberei dienen nach W. Eitner (Gerber 1905, 233) zur Herstellung zarter und dennoch gedeckter Farbentöne, für den Erhalt von möglichst lichtechten Farben und für Herstellung gewöhnlicher Farben bei größerer Ersparnis an Farbstoffen und Erzielung satterer Ausfärbung. Bei der Herstellung verschiedener sehr heller und zarter Farbnuancen, wie z. B. der der modernen Beige für Schuhleder oder für feine Galanterieleder, dann der verschiedenen Nuancen von Londoncouleur auf Sattel- und Zeugleder, kann von den Titansalzen ein sehr befriedigender Gebrauch gemacht werden.

Algenschleim als Appreturmittel für Leder bespricht W. Eitner (Gerber 1905, 33). Algin ist recht brauchbar, aber teuer.

Das Catieren der Chevreauxleder beschreibt W. Eitner (Gerber 1905, 185), desgl. das Waschbarmachen von Glacéleder (das. S. 201).

Verfahren zum trockenen Stempeln von Leder u. dgl. unter Verwendung einer aus Farbe, Wachs, Paraffin oder ähnlichen, bei mäßiger Wärme flüssig werdenden Körpern bestehenden Masse, von A. Kunze (D. R. P. Nr. 159 781), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Farbmasse mittels angewärmter Metallstempel auf den zu stempelnden Stoff aufgebracht wird, wobei nach Wegnahme des Stempels der Abdruck sofort erkaltet und nicht mehr abfärbt.

Gerbereiabwasser. Der Reichskanzler hat an den preußischen Handelsminister folgendes Schreiben betreffend die Chromatgerbereien gerichtet: „Die seit einiger Zeit in Aufnahme gekommene Chromatgerbung wird entweder nach dem Einbad- oder nach dem Zweibadverfahren ausgeführt. Beim Einbadverfahren erfolgt das Gerben der Blößen durch Behandlung mittels einer wässerigen Lösung von Chromoxydsalzen. Nach dem Zweibadverfahren werden die Blößen zunächst im ersten Bade mit der salzsauren Lösung eines Alkalibichromats durchtränkt, und alsdann wird die von den Blößen aufgenommene Chromsäure in einem zweiten Bade durch Reduktionsmittel, z. B. unterschwefligsaures Natron, zu Chromoxyd reduziert. Nach sachverständigem Urteile gibt namentlich das Zweibadverfahren insofern zu Bedenken Veranlassung, als die dabei

verwendeten Chromate teils infolge ihrer ätzenden Wirkung, teils infolge ihrer allgemein giftigen Eigenschaften Erkrankungen der Arbeiter herbeiführen können. Eure Excellenz beehre ich mich um eine gefällige Äußerung darüber zu ersuchen, ob in den in Preußen belegenen Chromatgerbereien gesundheitsschädliche Wirkungen der Chromate beobachtet, eventuell welche Maßnahmen zu ihrer Beseitigung getroffen worden sind."

Wiegen der Häute im Wasser. Da nach C. E. Parker und G. H. Russel (Ledermarkt, Coll. 1905, 171) das spez. Gewicht der Hautsubstanz für geschwellte Kernstücke 1,425 und für geschwellte Schulter- und Schwanzstücke 1,374 bestimmt ist, läßt sich das Gewicht der trockenen Hautsubstanz in der Haut nach der Formel:

$$\frac{\text{Wassergewicht} \times \text{Spez. Gewicht der Haut}}{\text{Spez. Gewicht der Haut} - \text{Spez. Gewicht des Wassers}}$$

berechnen, ferner auch das Gewicht des aus der Haut entstehenden Leders im Voraus bestimmen, wenn man durch die Kjeldahl-Methode ermittelt hat, wie viel Hautsubstanz und wie viel Gerbstoff sich bei einer gewissen Art der Gerbung im fertigen Leder findet.

Untersuchung von Sumach. Nach C. Lamb (Ledermarkt, Coll. 1905, 151) wird durch Erhitzen von 1 bis 2 g des Sumachpulvers mit einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure und Wasser bis zur Entwickelung nitroser Dämpfe, 15 bis 30 Minuten langem Stehen und erneutem Erhitzen, bis die Mischung klar ist, das innere Blattgewebe vollständig aufgelöst, während die Oberhaut nicht ganz zerstört, sondern nur etwas verändert wird, so daß sie im gut ausgewaschenen und mit sehr wenig Bismarckbraun, Safranin oder Methylgrün gefärbtem Rückstande unter dem Mikroskope leicht erkannt und von den Oberhautbestandteilen anderer Blätter, besonders der von Pistacia lentiscus und Tamarix africana, gut unterschieden werden kann.

Gerbstoffbestimmung. E. Nihoul (Bull. soc. Belge 19, 2) empfiehlt das Filterkerzenverfahren. Auf die Fixierung des Gerbstoffes ist das Vakuum ohne Einfluß (Ledermarkt, Coll. 1905, 281).

Gerbstoffbestimmung. B. Weiss (Gerber 1905, 260 u. 275) empfiehlt das chromierte Hautpulver.

Gerbmittelanalyse. J. Paessler (Z. anal. 1905, 301) wendet sich gegen H. Wislicenus.

Gerbstoffbestimmung und Hautpulverfrage. H. Wislicenus (Z. anal. 1905, 96 u. 626) verteidigt sein Tonerdeverfahren (J. 1904) gegen Paessler.

Gerbmitteluntersuchung. H. Wislicenus und W. Muth (Ledermarkt, Coll. 1905, 261) halten die Kieselgurkerzen für ungeeignet und schlagen an deren Stelle ein einfaches Papiersaugfilter vor, bei welchem nur etwa 1,25 g Papiermasse, die nur einmal und nicht, wie die Filterkerze wiederholt verwendet wird, in Anwendung kommt, so daß

der vom Papier aufgenommene Gerbstoff nur etwa 0,06 g, also etwa 1,5 Proz. der im Liter aufgelösten Menge beträgt. Es genügt, hierbei 100 cc Filtrat zu verwerfen.

Zur Gerbstoffbestimmung empfiehlt J. Schneider (Ledermarkt, Coll. 1905, 101) die Lösung durch das Hautpulver zu drücken statt zu saugen.

Bei Bestimmung des Gerbstoffs in Gerbebrühen empfiehlt R. Vanicek (Chemzg. 1905, 1280) das spez. Gewicht aräometrisch festzustellen.

Die Beurteilung der Farbe von Gerbmitteln beschreibt J. Paessler (D. Gerberzg. 1905, 60).

Den Einfluß wechselnden Flüssigkeitsgehalts auf die Festigkeitseigenschaften von Leder untersuchte M. Rudeloff (Mitt. Materialprüf. 1904, 8). Er zeigt, 1. daß die Aufnahme und Abgabe von Feuchtigkeit anfangs sehr schnell erfolgt; völliger Ausgleich erfordert aber mehrere Tage. 2. Völliger Ausgleich tritt rascher ein bei Abgabe von Feuchtigkeit an die Luft, als bei Aufnahme aus der Luft. 3. Dickeres Leder erfordert längere Zeit zum Ausgleich als dünneres. 4. Chromleder nimmt größeren Feuchtigkeitsgehalt an als Riemenleder. 5. Leder hat bei geringer relativer Luftfeuchtigkeit verhältnismäßig niedrigen Feuchtigkeitsgehalt, bei größerer Luftfeuchtigkeit wächst die Neigung zur Aufnahme von Feuchtigkeit, besonders beim Chromleder. 6. Mit wachsendem Feuchtigkeitsgehalt dehnt sich das Leder aus, und zwar besonders schon bei niederem Feuchtigkeitsgehalt. Zwischen 10 bis 30 Proz. Feuchtigkeitsgehalt beträgt die Dehnung beim Chromleder etwa 2,3 Proz., beim Riemenleder 0,8 Proz. 7. Feuchtes Leder dehnt sich bei gleicher Zugspannung im allgemeinen weniger als trockenes. 8. Die Zugfestigkeit des Chromleders nimmt zu bis zu 50 Proz. Feuchtigkeitsgehalt, von da ab anscheinend wieder ab. Die Reißlänge, bezogen auf das Feuchtgewicht, erreicht ihren Höchstwert anscheinend bei 30 Proz. Feuchtigkeitsgehalt. Bei Treibriemenleder scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen, aber des an sich geringeren Feuchtigkeitsgehalts wegen tritt der Einfluß der Feuchtigkeit weniger hervor.

Leim. Verfahren zur Vorbereitung der Abfälle von mineral-, besonders chromgarem Leder für die Leimbereitung von R. A. Weiss (D. R. P. Nr. 158 732) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle erst mit einem Alkali oder mit einem Erdalkali, z. B. mit Ätzkalk, oder mit einem Gemisch der beiden und dann, nach dem Auswaschen, mit einer Mineralsäure, z. B. mit Salzsäure, Flußsäure oder schwefliger Säure, oder mit einem Gemisch dieser Säuren behandelt und dadurch entgerbt werden.

Die Untersuchung von Leimproben ergab nach F. Ulzer (M. Wien 1905, 227):

Bezeichnung	Proz. Wasser	Proz. Asche	Beschaffenheit der Asche			Proz. flüchtige Säure auf SO_3 gerechnet	Proz. Stickstoff	Daraus Leim (Glutin) gerechnet
			der wässerige Auszug reagiert	Phosphorsäure-Reaktion	Kalkreaktion			
Lederleim 3/1 .	13,82	1,53	alkalisch	keine	stark	0,060	14,31	79,50
„ 3/2 .	13,76	1,52	„	„	„	0,060	14,52	80,66
„ 4 . .	13,76	1,61	„	„	„	0,010	14,78	79,88
„ 5 . .	14,05	1,50	„	„	„	0,006	13,85	76,94
„ 35 . .	12,77	1,77	„	„	„	0,020	14,31	79,50
„ 35/3 .	11,05	1,97	schwach alkalisch	stark	schwach	0,340	14,86	82,55
„ 66 . .	10,85	1,53	schwach alkalisch	„	„	0,270	14,52	80,66
„ 71 . .	13,17	1,58	alkalisch	deutlich	deutlich	0,030	14,10	78,33
„ 71/2 .	11,25	1,60	„	schwach	stark	0,008	14,31	79,50
„ 71/3 .	14,43	1,61	„	keine	„	0,030	13,89	77,17
Knochenleim 35/2	13,34	2,14	neutral	stark	keine	0,020	14,03	77,94
„ 42	11,75	2,23	„	„	„	0,280	13,23	73,50
„ 35/1	10,85	1,77	schwach alkalisch	„	schwach	0,330	13,75	76,40
„ 71	12,85	2,40	neutral	„	keine	0,290	13,82	76,77
„ 66	12,80	1,59	alkalisch	schwach	stark	0,002	14,31	79,50
„ 4	11,03	1,53	schwach alkalisch	stark	schwach	0,310	14,03	77,94

Holzkonservierung.

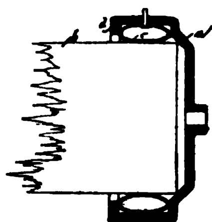
Verfahren zum gleichmäßigen Imprägnieren von Holz mit einer beschränkten Menge Teeröl von O. Heise (D. R. P. Nr. 154901) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die gewünschte Menge Teeröl in bekannter Weise in das Holz einführt und dasselbe dann der Einwirkung einer anderen Flüssigkeit, welche weder das Holz noch das Teeröl chemisch verändert und letzteres nicht löst, unter Druck aussetzt.

Verfahren zur Konservierung von Hölzern von C. F. Reichel (D. R. P. Nr. 158080) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das zu konservierende Holz mit einer aus Kreide oder gelöschtem Kalk und Gerbstoff angerührten breiigen Masse bestreicht.

Verfahren zum Entsäften, Entlüften und gleichzeitigen Bräunen des Holzes von P. Hampel (D. R. P. Nr. 158103) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Holz in ein Bad von geschmolzenen Metallen oder Metalllegierungen von niedrigem Schmelzpunkt getaucht wird, worauf das so vorbehandelte Holz erforderlichenfalls noch mit einer geeigneten Imprägnierungsflüssigkeit getränkt werden kann.

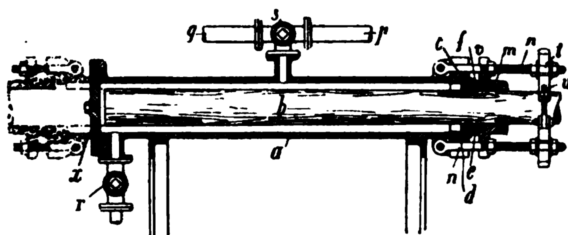
Vorrichtung zum Imprägnieren und Färben von Holz von G. Kron (D. R. P. Nr. 162784) ist gekennzeichnet durch einen Schlauch *c* (Fig. 56) aus elastischem Material, der in dem Raum zwischen dem Holzstamm *b* und der Kappe *a* angeordnet ist und behufs Abdichtung zwischen Kappe *a* angeordnet und Holzstamm *b* mittels Flüssigkeit, Luft oder Gas aufgepumpt wird.

Fig. 56.



Holzimprägnierungsvorrichtung, bestehend aus einem die Tränkungsflüssigkeit aufnehmenden cylindrischen Behälter, welcher an einem oder an beiden Enden mit einer Abdichtungsvorrichtung versehen ist, von E. Valé und L. V. Bastien (D. R. P. Nr. 159631), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtung zwischen dem Behälter *a* (Fig. 57) und dem Holzpfahl *b* durch eine um diesen herum geführte, straff gespannte und mittels

Fig. 57.



einer ringförmigen Platte *m* gegen die betreffende Öffnung des Behälters gepreßte Dichtungsschnur *e* bewirkt wird.

Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz, bei welcher das in Körben o. dgl. eingelagerte Material mittels Transportketten nacheinander durch mehrere Flüssigkeitsbehälter hindurchgeführt wird, von T. Guissani (D. R. P. Nr. 158339).

Verfahren zum Vulkanisieren und Härten von Holz von W. Powell (D. R. P. Nr. 163667) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Holz zunächst mit einer Zuckerlösung getränkt, der Zucker dann unter teilweisem Karamelisieren zum Erstarren gebracht und danach das im Holz enthaltene Wasser durch künstliches Erhitzen, z. B. in warmem Luftstrom von 30° bis 100°, ausgetrieben wird.

Aus einem oder mehreren Salzen von Mineralsäuren bestehende Imprägnierflüssigkeit für Holz und andere Faserstoffe von K. H. Wolmann (D. R. P. Nr. 163817) ist gekennzeichnet durch den Zusatz eines Salzes einer schwächeren organischen Säure, zu dem Zwecke, die im Holz frei werdende Mineralsäure durch die an die organische Säure gebundene Base sofort zu neutralisieren.

Verfahren zum Feuersichermachen von Holz unter Verwendung von schwefelsaurer Tonerde von J. L. Ferrell (D. R. P. Nr. 162 212) ist dadurch gekennzeichnet, daß zum Imprägnieren des Holzes eine mit Oxalsäure versetzte Lösung von schwefelsaurer Tonerde benutzt wird.

Imprägnierungsmittel zum Feuersichermachen von Holz und anderen brennbaren Stoffen von J. L. Ferrell (D. R. P. Nr. 162 043) besteht in einer Lösung, welche durch Versetzen von Natronsilikat mit Kochsalzlösung bis zur Gerinnung und Auflösen der so erhaltenen Gallerte durch Zusatz von Ätznatronlösung erhalten ist.

Verfahren zur künstlichen Erzeugung der beim natürlichen Altern entstehenden Färbung des Holzes von R. Kornmann (D. R. P. Nr. 164 892) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Holz mit einer Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und einer anorganischen Säure behandelt.

Neue Bücher[1]).

G. Abel: Chemie in Küche und Haus. (Leipzig, B. G. Teubner.)
Die kleine Schrift ist empfehlenswert.

F. B. Ahrens: Lehrbuch der chemischen Technologie der landwirtschaftlichen Gewerbe. Die Grundzüge der Fabrikation von Zucker, Stärke, Alkohol, Bier und Essig für Studierende. (Berlin, P. Parey.)
Nicht eingesandt, wird aber gelobt.

E. Bauer: Abriß der mykologischen Analyse und bakteriologischen Technik mit besonderer Berücksichtigung der Spiritusindustrie. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 3 Mk.

Bernthsen: Lehrbuch der organischen Chemie. 9. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 11 Mk.

A. Binz: Verwendung der wichtigeren organischen Farbstoffe. (Bonn, F. Cohen.)
Die kleine Schrift enthält eine Anzahl Übungsbeispiele für Unterrichtslaboratorien und kann diesen bestens empfohlen werden.

Borax und Borsäure als Arznei- und Konservierungsmittel. Herausgegeben vom Bunde Deutscher Nahrungsmittel-Fabrikanten und Händler. (Heidelberg, Carl Winter.)
Diese Broschüre richtet sich gegen das gemäß Bundesratsbeschluß vom 18. Febr. 1902 erlassene Verbot der Verwendung bestimmter Stoffe zu Konservierungszwecken für Fleisch u. s. w.

A. Cluss: Die Alkoholfrage vom physiologischen, sozialen und wirtschaftlichen Standpunkte. (Berlin, P. Parey.) Pr. 2,50 Mk.

M. Delbrück und W. Windisch: Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin für 1905. (Berlin, P. Parey.)
Der vorliegende 8. Ergänzungsband der Wochenschrift für Bierbrauerei bringt auf 569 Seiten wertvolle Mitteilungen aus dem Gesamtgebiete der Brauerei.

---

1) Der leichteren Übersicht wegen werden alle Bücher, welche dem Verf. des Jahresberichtes nicht eingeschickt wurden und die, welche nicht empfehlenswert sind, lediglich mit Titel angeführt.

F. Fischer.

M. Delbrück und A. Schrote: Hefe, Gärung und Fäulnis. (Berlin, P. Parey.) Pr. 6 Mk.

J. Depierre: Die Appretur der Baumwollgewebe. Anleitung, die weißen, gefärbten und bedruckten Baumwollgewebe zu appretieren. 2. Aufl. (Wien, K. Gerolds Sohn.) Pr. 40 Mk.

Deutsches Nahrungsmittelbuch. Herausgegeben vom Bunde deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -händler, E. V. (Heidelberg, C. Winters Buchhandlung.)

K. Dieterich: Helfenberger Annalen für 1904. (Berlin, J. Springer.)

Auch der vorliegende Jahrgang liefert sehr schätzenswerte Beiträge zur Untersuchung von Arzneimitteln, Wachs, Kautschuk u. dgl.

Jahrbuch für Photographie und Reduktionstechnik für das Jahr 1905. Herausgegeben von J. M. Eder. 19. Jahrgang. Mit 202 Abb. im Texte und 29 Kunstbeilagen. (Halle, Wilh. Knapp.)

E. Fischer: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 7. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 2,50 Mk.

Die bekannte vortreffliche Anleitung liegt in neuer, vergrößerter Auflage vor; sie ist in jeder Beziehung empfehlenswert.

G. Foth: Vergärung und Alkoholertrag der Kartoffelmaischen. (Berlin, P. Parey.) Pr. 2,50 Mk.

Fränkel: Die Arzneimittelsynthese auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Wirkung. 2. Aufl. (Berlin, Julius Springer.)

L. Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers. 7. Aufl. (Leipzig, Veit & Cp.) Pr. 7,50 Mk.

F. Hayduck: Über die Bedeutung des Eiweiß im Hefenleben. (Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.)

G. Heinzelmann: Jahrbuch des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland und des Vereins der Stärke-Interessenten in Deutschland für 1905. (Berlin, P. Parey.)

Der vorliegende 5. Ergänzungsband zur Zeitschrift für Spiritusindustrie enthält auf 442 S. sehr schätzenswerte Mitteilungen über die Tätigkeit dieser Vereine, Versammlungen u. dgl., bildet daher eine wertvolle Ergänzung der genannten Zeitschrift.

Herbst: Kalender für die Gummi-Industrie und verwandte Betriebe 1906. (Dresden, Steinkopff & Springer.) Pr. 4,50 Mk.

P. Herrmann: Verlustbestimmung und Betriebskontrolle der Zuckerfabrikation. (Magdeburg, Schallehn & Wollbrück.) Pr. 15 Mk.

F. v. Höhnel: Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. 2. Aufl. (Wien, A. Hartleben.) Pr. 7,50 Mk.

In der vorliegenden zweiten Auflage dieses Werkes sind allen jenen Neuerungen und Änderungen vollauf Rechnung getragen, welche die technische Mikroskopie der Faserstoffe in den letzten Jahrzehnten zu verzeichnen hat. In erster Linie wurden von vielen neu aufgetauchten Fasermaterialien genaueste Beschreibungen ihrer Strukturverhältnisse aufgenommen und natürlich auch alle eventuell notwendigen Berichtigungen und Ergänzungen an den alten gewissenhaft durchgeführt. So haben vor allem in der neuen Auflage auch die „Mercerifierte Baumwolle", die „Alfafaser", die „Typhafaser", die „Torffaser", die verschiedenen Palmenfasern und noch manche andere weitgehende Berücksichtigung gefunden. Das Lehrbuch sei bestens empfohlen.

D. Holde: Untersuchung der Mineralöle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe mit besonderer Berücksichtigung der Schmiermittel. (Berlin, J. Springer.) Pr. 10 Mk.

Durchaus gut und empfehlenswert.

P. Jacobson und K. Stelzner: Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. (Leipzig, Veit & Cp.)

Lauber: Praktisches Handbuch des Zeugdruckes. Supplementband zur 4. Auflage des I. Bandes und 2. Auflage des II. und III. Bandes. (Leipzig, Siegbert Schnurpfeil.)

Lassar-Cohn: Allgemeine Gesichtspunkte für organisch-chemisches Arbeiten. (Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voß.)

F. Lauterbach: Geschichte der in Deutschland bei der Färberei angewandten Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung des mittelalterlichen Waidbaues. (Leipzig, Veit & Cp.) Pr. 3,20 Mk.

A. Legahn: Physiologische Chemie. Sammlung Göschen. (Leipzig, G. J. Göschen.) 2 Hefte.

A. Lehne: Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern. Zweiter Ergänzungsband, zweite Lieferung. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 6 Mk.

P. Lindner: Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. (Berlin, P. Parey.) Pr. 19 Mk.

W. Löb: Die Elektrochemie der organischen Verbindungen. 3. Aufl. (Halle, W. Knapp.) Pr. 9 Mk.

Die vorliegende wesentlich erweiterte und umgearbeitete neue Auflage behandelt in vortrefflicher Weise den jetzigen Stand der Herstellung organischer Verbindungen auf elektrochemischem Wege.

R. Lüders: Die neueren Arzneimittel und ihre Anwendung. (Leipzig, B. Konegen.) Pr. 9 Mk.

M. Mansfeld: Die Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 2. Aufl. (Leipzig, F. Deuticke.) Pr. 4 Mk.

B. M. Margosches: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bez. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 3,60 Mk.

H. Matthes: Die Nahrungsmittelverfälschung und die Maßregeln zu ihrer Bekämpfung. (Weimar, H. Böhlau.) Pr. 0,30 Mk.

N. Melnikoff: Fabrikation von Papier, Holzstoff, Cellulose, Karton u. s. w. (St. Petersburg, K. Ricker.)

N. Melnikoff: Fabrikation von Holzstoff und Zellstoff. (St. Petersburg, K. Ricker.)

N. Melnikoff: Papierprüfung. Mit 64 Textbildern und 4 Tabellen. Chromolithographie. (St. Petersburg, K. Ricker.)

A. Michaelis: Die Bindungsgesetze von Toxin und Antitoxin. (Berlin, Gebr. Borntraeger.) Pr. 2 Mk.

Müller und Haußner: Die Herstellung und Prüfung des Papiers. (W. & S. Loewenthal, Berlin.)

Das Buch ist ein Teil des bekannten Handbuchs der Mechanischen Technologie von Karmarsch-Fischer, welches in den neueren Auflagen von Hermann Fischer und Ernst Müller bearbeitet worden ist; die vorliegende Abteilung erscheint in 6. Auflage. Deutschland stellt jährlich 600000 t Papier her, gegen 20000 t im Jahre 1800; an Rohstoffen werden dazu erzeugt: 100000 t Lumpenhalbstoff, 200000 t Holzzellstoff, 225000 t Holzschliff und 100000 t Strohstoff.

Munkert: Die Normalfarben. Beitrag zur Technik der Malerei für Techniker und Künstler. (Stuttgart, F. Enke.)

R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe. 5. Aufl. (Berlin, J. Springer.) Pr. 8 Mk.

H. Paasche: Die Zuckerproduktion der Welt, ihre wirtschaftliche Bedeutung und staatliche Belastung. Aus „Teubners Handbücher für Handel und Gewerbe". (Leipzig und Berlin 1905, B. G. Teubner.) Pr. 7,40 Mk.

E. Pfuhl: Papierstoffgarne (Zellstoffgarne, Xylolin, Silvalin, Licella), ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendbarkeit. (Riga, G. Löffler.)

Pozzi-Escot: Progres recents dans les industries de fermentation. (Paris, V. C. Dunod.) Pr. 2,5 fr.

Die kleine Schrift ist beachtenswert.

O. Reitmair: Unter welchen Umständen wirkt eine Kalidüngung proteinvermindernd auf die Braugerste? (Wien, 1905.)

Gut!

Richter: Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. Supplement III. Umfassend die Literaturjahre 1903 und 1904. (Hamburg, L. Voß.) Pr. 18,60 Mk.

G. Rörig: Studien über die wirtschaftliche Bedeutung der insektenfressenden Vögel. Untersuchung über die Nahrung unserer einheimischen Vögel mit besonderer Berücksichtigung der Tag- und Nachtraubvögel. (Berlin, J. Springer.) Pr. 3 Mk.

A. Salmony: Neue Indigosynthese nebst einer Übersicht über die bisherigen Indigosynthesen sowie Indigoschmelzen und Reinigungsverfahren unter Berücksichtigung der Patentliteratur. (Berlin, R. Friedländer & Sohn.) Pr. 1,50 Mk.

Schimmel & Cp. (Inhaber Gebr. Fritzsche): Berichte für April und Oktober 1905.

Die Berichte enthalten sehr schätzenswerte Mitteilungen über ätherische Öle und Essenzen.

Schnauß: Der Lichtdruck und die Photolithographie. 7. Auflage von A. Albert. (Leipzig, Ed. Liesegangs Verlag [M. Eger].)

Schneider: Die Bleicherei, Wäscherei und Carbonisation. 2. Auflage. (Berlin, M. Krayn.)

M. Schubert: Die Cellulosefabrikation. 3. Aufl. bearbeitet von Th. Knösel. (Berlin, M. Krayn.) Pr. 6 Mk.

Die vorliegende Bearbeitung bietet eine vortreffliche Beschreibung der ganzen Zellstofffabrikation, einschl. elektrische Bleiche, Abwasser u. dgl.

Schweizerisches Lebensmittelbuch. Methoden für die Untersuchung und Normen für die Beurteilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. Zweiter Abschnitt. Milch und Milchprodukte, Speisefette und Speiseöle. Im Auftrage der Schweiz. Departements des Innern bearbeitet vom Schweizer. Verein analytischer Chemiker. Zweite revidierte Aufl. (Bern, Neukomm & Zimmermann.)

Theis: Die Strangbleiche baumwollener Gewebe. (Berlin, M. Krayn.)

Twenty-Eighth Annual Report of The Connecticut Agricultural Experiment Station 1904.

Der Bericht enthält recht beachtenswerte Mitteilungen über Pflanzenbau, Pflanzenkrankheiten, Moskitos, Nahrungsmittel u. dgl.

G. Ullmann: Die Apparatefärberei. (Berlin, J. Springer.) Pr. 6 Mk.

Vogel: Taschenbuch der praktischen Photographie. Ein Leitfaden für Anfänger und Fortgeschrittene. Bearbeitet von P. Hanneke. 14. Aufl. (Berlin, Gustav Schmidt [vorm. Robert Oppenheim].)

Einfluß von Nahrungskonservierungsmitteln und künstlichen Farben auf Verdauung und Gesundheit. I. Borsäure und Borax. Von H. W. Wiley, M. D., unter Mitwirkung von W. D. Bigelow. Washington 1904. 477 S. 8°.

Handbuch der Farbenfabrikation. Lehrbuch der Fabrikation, Untersuchung und Verwendung aller in der Praxis vorkommenden Körperfarben von G. Zerr und R. Rübencamp. (Dresden-A., Steinkopf & Springer.)

Statistik.

Spezialhandel des deutschen Zollgebiets für das Jahr 1905

in systematischer Ordnung. Mengen und Werte. (Vgl. Bd. I S. 569.)

Nach 4 Hauptabteilungen und im ganzen.

Hauptabteilungen	Einfuhr		Ausfuhr	
	hk	1000 Mk. [1]	hk	1000 Mk. [1]
Rohstoffe für Industriezwecke . . .	422 509 618	3 169 990	342 963 404	1 330 426
Bearbeitete Waren	23 168 573	1 285 096	37 027 174	3 745 428
Nahrungs- und Genußmittel, Vieh . .	97 352 855	2 274 915	25 674 571	509 583
Edelmetalle, roh oder gemünzt . . .	13 979	316 344	5 087	107 101
	543 045 025	7 046 345	405 670 186	5 692 538

Nach systematisch geordneten Gruppen.

Gruppen	Einfuhr		Ausfuhr	
	hk	1000 Mk. [1]	hk	1000 Mk. [1]
Vieh und andere lebende Tiere . .	2 857 980	269 008	166 824	17 504
Sämereien und Gewächse für Aussaat, Futter und Gärtnerei u. s. w. .	2 164 129	74 561	923 733	43 976
Abfälle, Düngungsmittel und verschiedene tierische Erzeugnisse . . .	29 187 496	258 715	7 044 542	45 607
Brennstoffe	184 315 377	204 971	220 072 282	303 545
Nahrungs- und Genußmittel:				
Rohstoffe	88 570 218	1 650 154	12 202 436	167 854
Bearbeitete Waren	5 924 657	355 753	13 305 311	324 225
Rohstoffe und bearbeitete Waren der Fette, fetten Öle und Mineralöle:				
Rohstoffe	9 770 831	211 234	411 401	15 397
Bearbeitete Waren	13 465 099	150 512	728 593	35 535
Rohstoffe und bearbeitete Waren der chemischen Industrie und Pharmacie:				
Rohstoffe	21 620 445	278 613	12 022 290	65 106
Bearbeitete Waren	3 452 772	131 379	10 334 613	465 367
Rohstoffe und bearbeitete Waren der Asbest-, Stein-, Ton- und Glasindustrie:				
Rohstoffe	26 524 670	65 213	31 799 791	57 425
Bearbeitete Waren	2 726 609	23 698	6 143 752	170 687

1) Die Berechnung ist nach den für 1904 festgestellten Einheitswerten erfolgt.

Gruppen	Einfuhr		Ausfuhr	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk.
Rohstoffe und bearbeitete Waren der Metallindustrie, mit Ausnahme von Maschinen, Instrumenten und Apparaten:				
Erze	72 609 315	166 168	37 966 823	20 316
Rohe unedle Metalle, auch gemünzt	5 091 266	235 354	10 985 882	138 934
Einfach bearbeit. Gegenstände	706 110	17 888	14 216 998	222 777
Fertige Waren	486 761	32 154	10 579 637	494 402
Rohstoffe und bearbeitete Waren der Holz-, Schnitz- und Flechtindustrie:				
Rohstoffe	29 246 963	141 188	1 808 187	51 236
Einfach bearbeit. Gegenstände	24 482 063	164 550	1 527 830	19 724
Fertige Waren	435 405	36 636	758 713	76 881
Rohstoffe und bearbeitete Waren der Papierindustrie:				
Rohstoffe und Halbzeug (Halbstoff)	5 172 858	31 990	1 839 278	34 242
Bearbeitete Waren	238 829	13 767	1 843 158	122 685
Rohstoffe und bearbeitete Waren der Leder-, Wachstuch- und Rauchwarenindustrie:				
Rohstoffe	1 608 152	255 626	599 224	98 820
Bearbeitete Waren	166 537	201 219	304 288	308 405
Rohstoffe und bearbeitete Waren der Textil- und Filzindustrie; Kleider:				
Rohstoffe	9 796 013	934 357	1 671 742	183 150
Bearbeitete Waren	763 187	467 584	1 512 954	1 120 415
Rohstoffe und bearbeitete Waren der Kautschukindustrie:				
Rohstoffe	213 930	134 562	78 506	85 171
Bearbeitete Waren	18 056	12 974	160 423	62 841
Eisenbahnfahrzeuge, Schiffe; gepolsterte Wagen und Möbel	527 262	12 242	483 501	22 637
Maschinen, Instrumente und Apparate	800 509	111 300	3 424 931	434 945
Kurzwaren und Schmuck; Spielzeug	10 296	29 616	426 808	232 091
Gegenstände der Literatur und bildenden Kunst	77 251	62 015	259 548	182 383
Unvollständig angemeldete Waren	—	—	66 255	16 154
dazu:				
Edelmetalle	13 979	316 344	5 037	107 101

Vorläufige Werte der Ein- und Ausfuhr im Spezialhandel für das Jahr 1905

und Vergleichung mit den Jahren 1904 und 1903.

Für 1905 berechnet nach den für 1904 festgestellten Einheitswerten [1]).

Nach Warengruppen.

Warengruppe	Einfuhr Januar/Dezember 1905	1904	1903	Ausfuhr Januar/Dezember 1905	1904	1903
	1000 Mk.			1000 Mk.		
Abfälle	137 325	123 747	106 946	23 404	20 398	17 107
Baumwolle und Baumwollenwaren	469 775	616 362	520 158	458 992	441 691	393 075
Blei und Bleiwaren	19 926	15 689	13 331	19 588	16 442	17 809
Bürstenbinder- und Siebmacherwaren	2 048	2 022	2 551	10 309	10 373	13 711
Drogerie-, Apotheker- und Farbewaren	317 938	298 052	274 376	463 925	412 746	393 975
Eisen und Eisenwaren	63 130	60 938	56 310	662 528	582 322	634 361
Erden, Erze, edle Metalle, Asbest u. dgl.	576 681	748 527	533 676	197 989	173 248	189 778
Flachs und andere Pflanzen-Spinnstoffe	135 882	121 423	121 747	24 714	22 183	26 018
Getreide und andere Erzeugnisse des Landbaues	1 182 724	1 005 255	1 021 485	149 930	168 581	141 075
Glas und Glaswaren	10 761	9 785	9 255	54 878	55 649	51 450
Haare; Federn; Borsten	64 372	62 810	58 422	36 963	36 386	37 498
Häute und Felle	379 310	349 054	329 838	190 969	166 440	148 966
Holz und andere Schnitzstoffe	333 817	323 603	299 682	121 123	122 781	122 229
Hopfen	18 263	10 785	5 024	42 712	45 499	43 993
Instrumente, Maschinen, Fahrzeuge	87 030	79 545	63 107	357 965	318 592	297 141
Kalender	686	585	507	1 494	1 270	1 189
Kautschuk und Guttapercha	147 592	122 301	93 605	92 328	69 730	62 888
Kleider, Leibwäsche, Putzwaren	14 798	13 723	13 889	146 421	138 738	156 291
Kupfer u. dgl. und Waren daraus	165 468	168 780	132 242	206 141	180 927	156 437
Kurze Waren, Quincaillerien u. dgl.	40 848	40 534	38 284	252 211	233 164	198 085
Leder und Lederwaren	71 359	69 695	69 433	193 306	183 761	172 766
Leinengarn, Leinwand und andere Leinenwaren	35 002	34 427	30 791	38 099	36 716	41 230
Lichte	223	247	187	847	740	864

1) Für Weizen, Roggen, Hafer, Gerste, Mais, Weizenmehl, Roggenmehl, Baumwolle, Wollenwaren u. s. w. sind besondere Einheitswerte benutzt worden.

Warengruppe	Einfuhr Januar/Dezember 1000 Mk.			Ausfuhr Januar/Dezember 1000 Mk.		
	1905	1904	1903	1905	1904	1903
Literarische und Kunstgegenstände	61 321	57 357	54 878	180 510	179 087	154 698
Material-, Spezerei-, Konditorwaren	828 928	755 356	705 022	351 700	338 062	348 531
Öl, anderweit nicht genannt, und Fette	250 212	227 169	228 926	52 632	54 953	46 916
Papier und Pappwaren	21 736	24 991	18 067	143 176	127 165	121 903
Pelzwerk (Kürschnerarbeiten)	5 314	5 815	5 442	14 404	12 551	10 849
Petroleum	100 732	100 747	110 581	2 646	2 161	1 726
Seide und Seidenwaren	190 466	184 057	198 221	176 800	173 352	194 340
Seife und Parfümerien	3 032	2 935	2 810	15 364	13 987	14 104
Spielkarten	8	12	7	379	400	394
Steine und Steinwaren	56 440	47 326	43 708	42 211	35 603	37 931
Steinkohlen, Braunkohlen, Koks u. dgl.	202 736	167 634	162 274	301 929	299 143	287 983
Stroh- und Bastwaren	11 233	9 847	9 606	5 242	4 909	5 430
Teer; Pech; Harze; Asphalt	50 088	48 292	45 343	16 682	14 814	13 516
Tiere und tierische Produkte	198 524	190 109	187 900	11 814	11 636	12 128
Tonwaren	7 833	7 350	7 040	101 527	98 739	84 218
Vieh	227 324	212 169	220 436	14 502	18 216	19 075
Wachstuch, Wachsmusselin u. dgl.	870	875	925	3 546	3 220	3 129
Wolle u. dgl. und Waren daraus	505 804	494 721	477 653	431 358	410 701	386 257
Zink und Zinkwaren	13 645	12 203	11 191	48 272	49 213	42 454
Zinn und Zinnwaren	35 141	37 411	36 270	14 882	14 358	12 664
Unvollständig angemeldete Waren	—	—	—	16 126	14 840	14 039
zusammen	7 046 345	6 864 265	6 321 146	5 692 538	5 315 437	5 130 271
Darunter Edelmetalle	316 344	500 145	318 458	107 101	92 801	115 637
Bleiben für alle übrigen Artikel	6 730 001	6 364 120	6 002 688	5 585 437	5 222 636	5 014 634
Drogerie-, Apotheker- und Farbewaren.						
Äther in Fässern	0	0	1	58	718	328
„ in Flaschen u. dgl.	1	1	1	103	149	93
Celloidin, Collodium	3	0	0	70	57	69
Öle, ätherische, nicht besonders genannt	6 273	6 156	6 036	6 762	6 874	5 912
Blei-, Farben- und Pastellstifte, Zeichenstifte, Zeichenkreide	615	486	423	6 489	6 450	5 629
Graphit in kleinen Tafeln; Carbonstifte als Schmiermittelersatz	27	21	25	10	8	6
Chloroform	4	2	2	144	171	160
Essenzen u. dgl., alkohol- oder ätherhaltige (Menthol u. dgl.)	1 237	1 213	1 165	734	807	617
Kartoffelfuselöl	1	16	—	195	179	345
Lacke, Lackfirnisse, Schellackkitt	2 124	2 083	1 958	2 829	2 555	2 060

Warengattung	Einfuhr Januar/Dezember 1905	Einfuhr Januar/Dezember 1904	Einfuhr Januar/Dezember 1903	Ausfuhr Januar/Dezember 1905	Ausfuhr Januar/Dezember 1904	Ausfuhr Januar/Dezember 1903
	1000 Mk.			1000 Mk.		
Maler- u. Waschfarben, Tusche, auch in Kasten	230	191	175	2 118	1 908	2 040
Ultramarin	50	46	47	2 468	2 390	2 255
Wachholderöl, Rosmarinöl	43	52	59	29	50	39
Zündhölzer, Zündkerzchen	125	106	149	690	853	784
Kali-Blutlaugensalz	1	1	4	845	687	1 127
Cyankalium	4	3	4	5 206	4 277	2 824
Natron-Blutlaugensalz	1	—	2	253	275	161
Oxalsäure, oxalsaures Kali	2	2	1	1 762	1 667	1 603
Ölfirniß	267	252	345	220	215	282
Ätzkali	7	18	16	7 786	8 737	7 002
Ätznatron	54	14	19	1 274	1 093	1 266
Alaun; Tonerde, künstliche, schwefelsaure u. dgl.	21	22	40	2 991	2 521	2 452
Barytweiß	0	0	0	395	340	335
Buchdrucker-, Kupferdruckerschwärze	27	22	29	2 156	2 033	1 859
Chlorkalk	31	77	162	2 760	2 707	2 596
Farbholzauszüge	1 876	1 966	2 659	680	590	814
Gelatine, Cylinderlack	330	343	266	1 804	1 791	1 957
Hausenblase, echte und unechte	223	302	280	125	108	98
Kitte, nicht besonders genannt	21	21	18	47	42	52
Leim, auch sog. elastischer, Leimgallerte	1 871	1 458	1 351	3 292	3 126	3 167
Ruß und Rußbutten	605	471	398	702	772	770
Siegellack	30	26	23	139	146	146
Sprengstoffe, nicht anderweit genannt	449	235	114	7 478	5 351	6 396
Tinte, Tintenpulver	117	127	155	644	628	593
Wagenschmiere ohne Mineralöl und Mineralfett	5	4	5	30	26	41
Wichse	51	63	73	585	600	516
Zündwaren, nicht besonders genannt	111	97	94	2 258	1 894	1 533
Natron, doppeltkohlensaures	14	17	16	404	328	213
Soda, calcinirte; Kesselsteingegenmittel, sodahaltige	13	16	11	4 209	3 923	4 263
Potasche	474	547	537	4 187	3 772	4 461
Soda, kristallisirte	4	3	4	226	168	171
Wasserglas	6	6	7	607	536	441
Eiweißstoffe, Käsestoff; frisches Eiweiß	3 097	2 083	1 931	1 485	1 466	1 138
Alizarin	108	64	82	15 223	14 839	15 091
Alkaloide und deren Salze (Chinin u. dgl.)	4 867	5 021	5 631	8 302	7 547	5 831
Aloë	68	125	123	53	87	89
Ammoniak, kohlensaures u. dgl.; Salmiakgeist	1 672	1 472	1 244	1 789	1 553	1 389
Ammoniak, schwefelsaures	12 001	8 791	8 440	6 897	2 674	1 342
Anilinöl, Anilinsalze u. dgl.	1 452	1 889	1 817	23 293	20 109	19 665

Warengattung	Einfuhr Januar/Dezember 1905	Einfuhr Januar/Dezember 1904	Einfuhr Januar/Dezember 1903	Ausfuhr Januar/Dezember 1905	Ausfuhr Januar/Dezember 1904	Ausfuhr Januar/Dezember 1903
	1000 Mk.			1000 Mk.		
Anilin- und andere Teerfarbstoffe	5 055	4 236	4 079	104 956	88 593	88 009
Anthracen	189	172	236	1	3	6
Antifebrin, Acetanilid u. dgl.	2	4	4	71	77	57
Antipyrin, Antipyreticum u. dgl.	147	113	159	1 110	575	578
Arsenik, weißes	207	142	234	302	283	314
Arsenverbindungen	35	21	17	490	631	554
Barytsalze, nicht besonders genannt	82	46	35	1 190	1 170	1 104
Chlorbaryum	180	206	202	413	423	426
Benzoesäure	31	14	9	568	578	688
Pariser und anderes reines Blau	8	5	28	435	449	326
Berliner und anderes gemischtes Blau	46	53	56	406	407	482
Bleiweiß	846	211	141	4 943	4 991	5 918
Bleizucker, Bleiessig	13	16	22	794	817	767
Borax, Borsäure	524	487	480	903	910	922
Brechweinstein u. andere Antimonpräparate	390	441	395	1 536	1 350	1 222
Brom	—	14	21	469	623	502
Bromkalium und andere Brompräparate	48	66	56	2 157	1 396	1 654
Calciumcarbid	3 537	3 042	3 295	156	184	72
Canthariden	121	140	74	73	66	74
Chinarinde	3 373	5 125	4 781	207	291	236
Chinin, Chininsalze, Chininpräparate	186	131	98	4 212	5 724	7 092
Chlorcalcium	5	3	6	113	95	73
Chlorkalium	32	7	6	22 168	19 946	17 730
Chlormagnesium	3	2	1	856	660	672
Kali und Natron, chlorsaures, nicht in Hülsen	1 088	1 259	1 069	568	494	368
Chromalaun	5	2	8	501	486	384
Kali, chromsaures	595	355	320	403	518	518
Natron, chromsaures	92	59	60	555	525	797
Citronensäure, Citronensaft	550	810	754	797	614	343
Cochenille	260	290	98	55	110	48
Dividivi	2 150	1 848	2 356	652	589	489
Eis	312	452	83	151	109	101
Eisenalaun, Eisenbeizen	50	63	67	41	51	38
Eisenoxyd, rotes; Eisenmennig	293	267	238	263	251	261
Erzeugnisse, rohe, zur Bürstenfabrikation u. dgl.	3 974	4 501	4 505	1 676	1 712	1 707
Espartogras (Alfa)	73	92	288	8	56	10
Blauholz	1 465	2 329	3 110	452	453	517
Gelbholz	105	148	236	21	53	36
Rotholz	101	186	159	66	62	69
Galläpfel	2 067	2 889	2 991	334	254	276
Gerbsäure	153	137	241	1 829	2 182	1 945

Warengattung	Einfuhr Januar/Dezember 1905	1904	1903	Ausfuhr Januar/Dezember 1905	1904	1903
	1000 Mk.			1000 Mk.		
Quebrachoholzauszug . . .	4 728	3 803	2 673	4 950	4 069	3 944
Andere Gerbstoffauszüge . .	6 745	5 844	4 680	586	655	491
Glycerin, gereinigtes . . .	742	1 501	1 167	3 513	3 127	3 282
Glycerin, rohes	3 714	3 976	3 292	438	534	690
Goldpräparate, Goldsalze . .	68	74	53	2 413	2 658	2 368
Gummi, arabisches, Senegal-, Tragant-Gummi	3 597	3 343	3 560	1 854	1 725	1 598
Holzgeist	3 338	3 448	4 325	1 727	1 429	1 387
Indigo	1 024	1 350	1 795	27 689	21 661	20 690
Indigocarmin	12	13	6	53	53	51
Insektenpulverblumen, auch gepulvert	432	396	406	143	126	167
Jod	8 296	5 991	5 764	619	697	547
Jodkalium und andere Jodpräparate	690	239	142	4 087	4 178	2 922
Irländisches und isländisches Moos	179	224	142	23	25	22
Kali u. Kalimagnesia, schwefelsauer	16	15	10	8 747	8 372	7 565
Kalk, holzessigsaurer (essigsaurer, Graukalk)	3 589	3 185	2 960	29	29	14
Kalk, nicht besonders genannt, citronensaurer u. dgl. . .	452	588	293	128	122	138
Campher	4 507	5 234	4 778	1 818	1 465	1 841
Carbolsäure	1 982	1 885	1 590	2 917	2 158	1 673
Catechu	2 185	2 077	3 124	697	641	730
Knochenasche	88	83	56	105	138	92
Knochenkohle	544	566	471	376	418	317
Knochenmehl	2 751	2 434	2 315	1 312	1 415	1 221
Knoppern, Eckerdoppern, Valonea	2 842	2 561	2 402	193	146	217
Kohlensäure	80	60	67	732	522	423
Krapp	26	30	37	22	35	36
Kupferfarben	61	113	68	669	682	663
Lackfarben	56	7	1	1 125	1 204	1 105
Lakritzensaft	626	607	696	274	179	179
Magnesia, künstliche, kohlensaure	29	30	43	225	179	212
Manganpräparate, Mangansalze	144	159	135	891	742	744
Mennige	258	231	254	3 027	2 565	2 514
Milchzucker, Milchsäure . .	252	149	281	550	492	491
Mineralwasser	2 844	2 596	2 739	7 181	6 521	8 294
Myrobalanen	1 757	2 042	1 581	90	95	112
Naphthalin	757	809	1 014	274	288	303
Natron, schwefelsaures und saures schwefelsaures . .	143	288	182	1 454	1 206	1 310
Natron, schwefligsaures und unterschwefligsaures . . .	21	26	20	591	532	398
Nickeloxyd	872	225	41	63	73	64
Opium	1 031	1 014	632	226	197	219

Warengattung	Einfuhr Januar/Dezember 1905	1904	1903	Ausfuhr Januar/Dezember 1905	1904	1903
	1000 Mk.			1000 Mk.		
Orseille, Orseilleextrakt, Persio, Lakmus	65	47	71	75	52	52
Palm-, Kokosnüsse u. dgl.	332	425	340	40	52	52
Phosphor	597	665	582	717	741	931
Pikrinsäure	96	106	15	1 915	705	234
Quebrachoholz, unzerkleinert (zerkleinert)	11 093	11 262	8 141	144	252	132
Quercitron	95	119	92	3	8	12
Rhabarberwurzel, getrocknet	504	341	248	274	177	159
Safflor	1	1	0	1	1	0
Salicylsäure, salicylsaur. Natron	61	63	104	1 079	900	904
Chilesalpeter	105 479	98 704	82 916	4 106	4 215	3 209
Kalisalpeter	906	986	865	5 099	4 370	3 868
Salpetersäure, Salpetersalzsäure	503	395	448	816	757	579
Salzsäure	140	120	150	315	309	381
Schießpulver	184	91	119	4 207	3 634	2 156
Schwefel	4 399	4 513	4 570	144	170	126
Schwefelkalium, Schwefelnatrium	39	37	69	953	796	877
Schwefelkohlenstoff	—	—	1	70	46	76
Schwefelsäure	1 523	724	604	2 192	2 371	2 255
Seegras, Seetang, Pflanzenhaar, Waldhaar, Moos	1 308	942	1 274	206	254	260
Silbersalze	132	156	143	1 092	960	853
Steinkohlenteeröle, leichte (schwere)	1 520	1 084	1 512	1 640	1 098	745
Süßstoffe, künstl. (Saccharin, Zuckerin, Dulcin u. dgl.) [1]	—	—	485	172	186	601
Sumach	867	820	859	45	19	22
Superphosphat	6 580	5 112	4 551	7 533	7 666	5 731
Terpentinöl und anderes Harzöl	21 169	20 916	20 953	1 308	1 431	1 565
Vitriol						
blauer (Kupfervitriol)	883	703	668	776	926	762
grüner (Eisen- und gemischter Vitriol)	23	27	23	157	123	120
weißer (Zinkvitriol)	0	0	0	30	33	26
Weberkarden (Rauhkarden)	746	814	1 585	442	575	862
Weinhefe, trockene u. teigartige	2 674	1 570	1 490	1	0	0
Weinstein	2 590	2 068	2 054	1 430	1 310	954
Weinsäure	362	352	338	3 206	2 588	2 171
Wermut, getrocknet	22	6	6	1	1	1
Wurmsamen, getrocknet, auch gepulvert	156	208	156	81	129	119
Zinkasche (Zinkgrau, Zinkstaub), Zinkweiß, Ofenbruch	2 827	2 496	1 782	8 656	8 024	7 657
Lithopon	209	86	22	1 859	1 977	2 636
Zinnober, roter	75	73	53	977	927	876
Zinnpräparate, Zinnsalze	144	69	119	319	454	469

1) Einfuhrverbot seit 1. April 1903.

Warengattung	Einfuhr			Ausfuhr		
	Januar/Dezember			Januar/Dezember		
	1905	1904	1903	1905	1904	1903
	1000 Mk.			1000 Mk.		
Bronze- und Chromfarben . .	72	64	94	4 976	4 625	4 858
Druckfarben, bunte	76	51	50	408	367	265
Farbstoffe, Gerbstoffe, Farben, nicht besonders genannt (Algarobilla)	690	528	602	553	592	711
Erzeugnisse, rohe, zum Gewerbe- oder Heilgebrauche, nicht besonders genannt	8 278	8 256	7 579	3 177	3 288	3 076
Bittersalz	2	1	0	485	333	324
Schlempekohle	243	161	19	230	248	327
Fabrikate und Präparate, chemische, nicht bes. genannt						
zu technischen Zwecken . .	7 562	7 358	6 237	19 928	16 885	17 382
zu pharmaceutischen Zwecken .	1 947	1 727	1 320	8 742	6 874	5 307
Strontianpräparate	1	0	—	347	302	347
Kreide, geschlämmte . . .	279	274	312	100	94	106
Farben, unvollständ. angemeldet	Nur für die Ausfuhr			40	26	23
Drogerie- und Apothekerwaren, unvollständig angemeldet .				1 250	1 069	972

Berechnung der verfügbaren Mengen von Getreide und Kartoffeln in t.

Deutsches Reich Erntejahr vom 1. Juli bis zum 30. Juni		1895/96	1900/01	1901/02	1902/03	1903/04	1904/05
Geerntet							
Roggen		7 724 902	8 550 659	8 162 660	9 494 150	9 904 493	10 060 762
Weizen		3 171 844	3 841 165	2 498 851	3 900 396	3 555 064	3 804 828
Spelz		472 007	467 669	433 448	484 522	449 281	455 143
Gerste		2 850 133	3 060 725	3 385 863	3 160 681	3 388 450	3 005 674
Hafer		6 244 473	7 091 930	7 050 153	7 467 250	7 873 385	6 936 003
Kartoffeln		37 786 006	40 585 317	48 687 261	43 462 393	42 901 530	36 287 192
Nach Berücksichtigung der Aussaat, Einfuhr und Ausfuhr							
Blieben verfügbar für menschl. u. tierische Ernähr. u. gewerb. Zwecke	Roggen .	7 550 069	8 323 426	7 889 066	9 211 687	9 126 462	8 791 969
	Weizen .	4 306 278	4 727 424	4 496 758	5 400 183	5 104 156	5 193 128
	Spelz . .	406 342	405 659	371 907	423 270	390 461	394 028
	Gerste .	3 501 811	3 715 215	4 130 688	4 333 882	4 762 633	4 264 921
	Hafer . .	5 796 828	6 829 748	6 462 025	7 246 528	7 366 712	6 704 879
	Kartoffeln	31 791 037	34 100 053	41 959 429	37 002 415	36 210 063	30 076 148
Verfügbar auf den Kopf der Bevölkerung				Kilogramm			
für menschl. u. tierische Ernährung u. gewerbl. Zwecke	Roggen .	144,3	147,6	137,7	158,3	154,8	147,0
	Weizen .	82,3	83,8	78,5	92,8	86,6	86,8
	Spelz . .	7,8	7,2	6,5	7,3	6,6	6,6
	Gerste .	66,9	65,9	72,1	74,5	80,8	71,3
	Hafer . .	110,8	121,1	112,8	124,6	124,9	112,1
	Kartoffeln	607,4	604,6	732,4	636,1	614,1	502,8

Der Außenhandel Österreich-Ungarns im Jahre 1905.

Die Handelsbilanz des abgelaufenen Jahres schließt mit einem Aktivum von 10,2 Mill. Kr. Die Einfuhr (ausschließlich edle Metalle und Münzen) bezifferte sich auf 2157,9 Mill. Kr. und die Ausfuhr (ausschließlich des Edelmetallverkehrs) auf 2168,1 Mill. Kr. Von der gesamten Einfuhr von 113,6 Mill. hk entfielen auf das Deutsche Reich 80,9 Mill. hk und an der gesamten Ausfuhr von 173,4 Mill. hk war das Deutsche Reich mit 137,9 Mill. hk beteiligt.

Benennung der Zolltarifklassen	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in t	Handelswert in Tausenden von Kronen	Menge in t	Handelswert in Tausenden von Kronen
Arznei- und Parfümeriestoffe	556	3 466	109	672
Chemische Hilfsstoffe	193 587	33 986	60 392	14 484
Chem. Produkte u. s. w.	21 970	39 647	36 633	26 964
Eisen und Eisenwaren	91 666	34 694	99 296	58 300
Farb- und Gerbstoffe	59 364	23 606	96 620	14 875
Fette	69 880	40 223	20 213	19 372
Gummiarten und Harze	57 184	18 907	31 265	8 214
Kautschuk, Guttapercha und Waren daraus	3 404	31 430	2 201	14 313
Kerzen und Seifen	898	762	2 047	1 992
Kochsalz	44 232	708	5 173	155
Kohlen, Holz und Torf	7 417 144	120 436	13 400 677	335 261
Metalle, edle u. Waren daraus	79	55 654	231	58 310
Metalle, unedle und Waren daraus	65 951	91 452	22 328	42 601
Mineralien	1 041 245	30 382	1 417 774	37 111
Mineralöle, Braunkohlen und Schieferteer	43 694	4 435	207 729	17 064
Öle, Fette	31 270	20 194	740	513
Zucker	488	108	573 893	170 008
Zündwaren	221	391	9 036	10 483

Autoren-Register.

Sach-Register.

Verzeichnis der Deutschen Reichspatente.